

SÉRIE A, N° 1586

N° D'ORDRE :

2452

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Satosi WATANABE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION, DU POINT DE VUE DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE, A L'ÉTUDE DU DEUXIÈME THÉORÈME DE LA THERMODYNAMIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 novembre 1935 devant la Commission d'examen.

MM. E. BLOCH *Président.*

L. DE BROGLIE

F. PERRIN } *Assesseurs.*

PARIS
HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1935

SÉRIE A, N° 1586

N° D'ORDRE :

2452

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Satosi WATANABE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION, DU POINT DE VUE DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE, A L'ÉTUDE DU DEUXIÈME THÉORÈME DE LA THERMODYNAMIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le novembre 1935 devant la Commission d'examen.

MM. E. BLOCH . . . *Président.*

L. DE BROGLIE . . . } *Assesseurs.*

F. PERRIN . . . }

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
Charles FABRY.....	T Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles PÉREZ. .	T Zoologie.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A Monsieur le Professeur Louis DE BROGLIE

*En temoignage de mon profond respect
et de ma très vive reconnaissance.*

A MES PARENTS



CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

§ 1. — Sommaire.



Il y a déjà eu quelques tentatives partielles pour relier le deuxième théorème de la Thermodynamique à la Mécanique ondulatoire. Il semble cependant que l'on n'ait pas encore reconstitué toute la structure de ce théorème dans le cadre de la nouvelle Mécanique.

Malgré les résultats assez satisfaisants de leur démonstration, les auteurs, par exemple, ont, jusqu'ici, oublié de donner une définition précise de ce que l'on entend par « état thermodynamique ». On trouvera dans ce mémoire une nouvelle analyse de cette expression.

La forme la plus impeccable du deuxième théorème de la Thermodynamique est celle donnée par Carathéodory. La signification profonde de l'énoncé de Carathéodory réside dans son expression mathématique rigoureuse de l'existence de l'entropie d'un système quelconque à plus de deux variables thermodynamiques. Aucun auteur n'a essayé de traduire cette partie du théorème dans le langage de la nouvelle Mécanique. Les lecteurs trouveront dans cet exposé la démonstration, brève mais assez satisfaisante, du théorème de l'existence de l'entropie par la Mécanique ondulatoire, en se basant sur la nouvelle définition de l'état thermodynamique.

Pour la croissance de l'entropie d'un système adiabatiquement

isolé, on a déjà donné plusieurs démonstrations par la Mécanique ondulatoire suivant une voie analogue à celle du théorème H dans la Mécanique classique. Dans ce mémoire nous voulons montrer la possibilité d'une nouvelle manière d'envisager le théorème de l'augmentation d'entropie. Nous allons d'abord chercher la signification quantique de l'accroissement d'entropie et ensuite donner un énoncé, dans notre langage, correspondant à ce fait. Nous trouverons le théorème suivant : « Pour un système adiabatique-ment isolé, seul le changement obéissant au critérium thermodynamique est possible ». Ce que nous appelons le critérium thermodynamique est la proposition presque évidente suivante : « Par un changement adiabatique un état thermodynamique ne se divise pas en plus d'un état thermodynamique ». Ainsi nous verrons que la deuxième partie du deuxième théorème peut être attribuée à une proposition très simple et facile à justifier.

On remarquera, comme une des particularités qui distinguent ce travail des études déjà parues sur des sujets semblables, que nous nous abstenons strictement de nous servir des notions de l'extension en phase et de la cellule élémentaire classique, qui sont très commodes mais qui sont souvent dangereuses, en ce sens qu'elles conduisent le raisonnement d'après la conception physique classique, peu acceptable du point de vue de la Mécanique ondulatoire.

En somme ce qu'on trouvera dans ce travail est une nouvelle tentative de reconstruction du système entier du deuxième théorème de la Thermodynamique dans le cadre de la nouvelle Mécanique. Nous ne prétendons cependant, en aucune manière, établir, dans ces pages limitées, une théorie complète, sans exceptions et sans objection. Le but de cet exposé sera atteint, s'il peut indiquer une nouvelle voie pour arriver à une telle théorie.

Après la partie principale, on verra, dans les deux derniers chapitres, comment on peut passer de notre raisonnement aux notions ordinaires de la Mécanique statistique. Premièrement nous donnerons une démonstration du théorème H dans notre langage. Pour cette démonstration nous serons obligés d'envisager l'entropie d'un système qui n'appartient plus à un état thermodynamique. Deuxièmement, nous jetterons un coup d'œil, de notre point de vue, sur les statistiques des systèmes composés de particules identiques, à savoir les statistiques de Bose, de Fermi et d'Allard.

Avant d'envisager de plus près ces questions, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à M. Louis de Broglie, qui a bien voulu témoigner un intérêt bienveillant et constant à ce travail et nous aider de ses précieux conseils.

§ 2. — L'historique du théorème H dans la Mécanique classique et dans la nouvelle Mécanique.

Le parallélisme entre la théorie phénoménologique de la Thermodynamique et la théorie atomistique de matière a été bien étudié dans le domaine de la Mécanique newtonienne. Dans la nouvelle Mécanique, on peut citer, comme recherches importantes de ce parallélisme, les mémoires de Pauli ⁽¹⁾ et de von Neumann ⁽²⁾, toutes les deux ayant comme but de démontrer le théorème H à l'aide de la Mécanique ondulatoire. M. Brillouin expose très clairement dans son livre ⁽³⁾ la démonstration donnée par Pauli. Von Neumann a développé son opinion à fond dans son ouvrage ⁽⁴⁾.

On sait bien que la première démonstration donnée par Boltzmann de ce qu'on appelle le théorème H n'est pas satisfaisante pour deux raisons ⁽⁵⁾. Premièrement les formules de la Mécanique sont absolument symétriques par rapport au signe du temps, tandis que les résultats que Boltzmann en tire ne le sont pas. Cela montre bien que Boltzmann emploie dans le développement de sa théorie quelque chose d'étranger à la Mécanique. Deuxièmement, d'après le théorème de retour de Poincaré ⁽⁶⁾, un système isolé doit retourner à un état infiniment voisin de son état initial, après une certaine durée de temps; le théorème H, tel qu'il était conçu au commencement par Boltzmann, n'obéissait pas à ce théorème du retour, ce qui montre qu'il n'était pas du tout un

⁽¹⁾ Voir [13] et aussi [14]. Les numéros entre crochets renvoient à la bibliographie à la fin de l'exposé.

⁽²⁾ Voir [13] et aussi [12].

⁽³⁾ [8].

⁽⁴⁾ [9].

⁽⁵⁾ Voir, par exemple, [20].

⁽⁶⁾ Voir [23], [26].

résultat direct de la Mécanique, mais qu'il contenait quelque chose contrôlant l'évolution du système. Ce quelque chose est sa supposition sur le nombre de collisions, qui est basée sur ce qu'on appelle le chaos moléculaire. Et on a trouvé que c'est cette supposition elle-même qui est difficile à prouver. Seulement on peut dire que cette hypothèse du chaos est extrêmement probable, ce qui est naturellement une considération d'ordre statistique ⁽¹⁾.

La théorie proposée par Pauli correspond exactement à cette marche de Boltzmann. Le résultat est apparemment contradictoire avec la réversibilité totale de la Mécanique ondulatoire, mais dans ce cas la difficulté s'atténue à cause de la nature statistique même de la nouvelle Mécanique.

Pour éviter les deux objections contre la première démonstration, Boltzmann propose une autre démonstration du théorème H. Cette fois-ci Boltzmann admet, au lieu de s'appuyer sur le chaos élémentaire, une hypothèse appelée l'hypothèse ergodique. Sur cette base il construit une belle démonstration, logiquement impeccable, mais cette hypothèse ergodique elle-même n'est pas encore aujourd'hui vérifiée rigoureusement en Mécanique classique. Von Neumann démontre, dans son mémoire, cette hypothèse ergodique à l'aide de la Mécanique ondulatoire, ainsi que le théorème H suivant une voie analogue à celle de Gibbs en Mécanique classique. Mais on n'est pas sûr que les suppositions posées par von Neumann concernant la grandeur de la cellule élémentaire macroscopique sont des conditions vraiment nécessaires pour la démonstration.

Il faut bien remarquer que dans le mémoire de von Neumann il ne s'agit que de l'entropie d'un état microscopique (quantique), tandis qu'en Thermodynamique on parle de l'entropie d'un état thermodynamique et jamais d'un état quantique déterminé. En ceci réside une grande lacune entre le deuxième théorème de la Thermodynamique et ce que cet auteur a démontré comme théorème H.

Von Neumann a donné, dans son livre, comme définition de l'entropie macroscopique, une quantité définie à l'aide d'un ensemble statistique de plusieurs états quantiques ⁽²⁾. Mais il

⁽¹⁾ Voir surtout [47].

⁽²⁾ [9], p. 249.

nous semble que cet ensemble ne correspond pas exactement à la notion ordinaire de l'état thermodynamique.

Nous allons donner une nouvelle définition de l'état thermodynamique, d'après laquelle la théorie sera développée. Nous verrons que le théorème ergodique de von Neumann ne se trouve pas en contradiction avec notre raisonnement.

N'oublions pas, enfin, de citer le livre récent de Jordan ⁽¹⁾, qui a réussi, jusqu'à un certain point, à édifier, sous une forme concise et cohérente, la Mécanique statistique sur la base de la Mécanique quantique. Il est vrai que Jordan commence dans son exposé par déterminer les notions ordinaires de la Mécanique statistique : théorème de Liouville, volume dans l'extension en phase, probabilité de transition, etc., du point de vue de la nouvelle Mécanique. Mais après avoir donné ces notions, l'auteur revient immédiatement au procédé purement classique. Il suffira, pour le voir, de remarquer, à titre d'exemple, qu'il emploie la notion « force » pour démontrer un théorème de l'invariance adiabatique ⁽²⁾. En ce qui concerne le théorème H, on doit dire que Jordan n'ajoute rien de nouveau à la considération de Boltzmann ⁽³⁾, de Fowler ⁽⁴⁾ et de Pauli ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾.

§ 3. — La Thermodynamique de Carathéodory ⁽⁷⁾.

Le dernier stade du développement de la Thermodynamique phénoménologique est représenté par la théorie de Carathéodory. Il analyse le deuxième théorème, et, en ne prenant que ce qui lui est vraiment essentiel, axiomatise toute sa structure. Nous allons, dans ce mémoire, développer le raisonnement d'une façon plus ou moins parallèle à la théorie de Carathéodory.

La Thermodynamique de Carathéodory a une construction purement déductive. Elle attribue à un axiome, plus simple et plus clair que le principe de Clausius ou celui de Thomson, l'existence

⁽¹⁾ [40].

⁽²⁾ [40] § 3, chap. II, p. 26.

⁽³⁾ [10].

⁽⁴⁾ [48].

⁽⁵⁾ [45].

⁽⁶⁾ §§ 5-6, chap. II, p. 37-54.

⁽⁷⁾ Voir [1], [2], [3], [4], [5], [6].

du dénominateur intégrant pour la quantité $d'Q = dU - dA$ et, par cela, l'existence de l'entropie, et elle déduit ensuite toute la structure de la Thermodynamique relative au deuxième théorème d'une façon tout à fait générale et mathématiquement rigoureuse. Contrairement à la théorie traditionnelle fondée sur l'impossibilité des deux sortes de *perpetua mobilia*, celle de Carathéodory ne fait aucun appel à des expériences idéalisées, qui ne sont pas des éléments essentiels de la Thermodynamique.

L'énoncé de Carathéodory est le suivant :

(A) « Dans les voisinages arbitrairement petits de chaque état d'un système, il y a toujours un état voisin qu'on ne peut pas atteindre à partir du premier par une voie adiabatique. »

De cet axiome suit tout de suite le théorème suivant :

(B) « Dans les voisinages arbitrairement petits de chaque état d'un système, il y a toujours un état voisin, qu'on ne peut pas atteindre à partir du premier par une voie adiabatique-quasistatique. »

Le théorème (B) se trouve nécessaire et suffisant pour que la quantité $d'Q = dU - dA$ ait un dénominateur intégrant et, par conséquent, pour qu'existe l'entropie. L'existence de l'entropie d'un système à deux variables thermodynamiques est mathématiquement évidente ⁽¹⁾. (B) est donc le théorème de l'existence de l'entropie pour un système à plus de deux variables thermodynamiques.

L'énoncé (A) contient, en plus de (B), la proposition suivante :

(C) « Dans les voisinages arbitrairement petits de chaque état d'un système, il y a toujours un état voisin, qu'on ne peut pas atteindre à partir du premier par une voie adiabatique même non statique. »

Ce théorème (C) seul explique tous les faits concernant les phénomènes irréversibles, notamment l'accroissement de l'entropie d'un système adiabatiquement isolé.

On voit ainsi clairement que le deuxième théorème contient deux choses distinctes, à savoir l'existence de l'entropie et son accroissement pour un système adiabatiquement isolé. Dans notre exposé, les chapitres V et VI feront le parallèle du théorème (B), et les chapitres VIII et IX le parallèle du théorème (C).

⁽¹⁾ Voir § 5, chap. VI.

CHAPITRE II

RAPPEL DE QUELQUES FORMULES STATISTIQUES DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE

§ 1. — Ensemble des systèmes dans un même état ⁽¹⁾.

Considérons un très grand nombre de systèmes identiques et supposons que tous ces systèmes soient dans le même état, représenté par la fonction d'onde Ψ . $(\Psi, \Psi) = 1$. Alors la valeur moyenne d'une grandeur, dont l'opérateur est désigné par A , pour cet ensemble, est donnée par :

$$(\Psi, A\Psi) = \int \Psi^* A(\Psi) d\tau \quad (1)$$

On peut appeler la quantité :

$$\Psi^* A(\Psi) \quad (2)$$

la densité de la valeur moyenne (1).

Nous allons développer Ψ suivant les fonctions propres ψ_i orthogonales et normalisées d'un opérateur quelconque B :

$$\Psi = \sum_i g_i \psi_i \quad (3)$$

$$A(\Psi) = \sum_i g_i \sum_k A_{ki} \psi_k \quad (4)$$

où les A_{ki} représentent les éléments de la matrice A dans les fonctions de base ψ_i . On a alors pour la densité (2) :

(1) Voir, par exemple, [7] p. 175.

$$\begin{aligned}\Psi^* \mathbf{A}(\Psi) &= \sum_{ijk} \psi_k \mathbf{A}_{kj} g_j \dot{\psi}_i^* \\ &= \sum_{ijk} \psi_k \mathbf{A}_{kj} \mathbf{P}[\Psi]_{ji} \dot{\psi}_i^*\end{aligned}\quad (5)$$

avec :

$$\mathbf{P}[\Psi]_{ji} = g_j \dot{g}_i^* \quad (6)$$

La valeur moyenne devient :

$$\begin{aligned}(\Psi, \mathbf{A}\Psi) &= \sum_{kj} \mathbf{A}_{kj} \mathbf{P}[\Psi]_{jk} \\ &= \text{trace } \mathbf{A} \mathbf{P}[\Psi]\end{aligned}\quad (7)$$

L'opérateur correspondant à la matrice $\mathbf{P}[\Psi]_{ik}$ a la propriété suivante :

$$\mathbf{P}[\Psi]f = (\Psi, f)\Psi \quad (8)$$

f étant une fonction quelconque. La formule (8) se démontre facilement en partant de la définition (6). En effet, si l'on développe la fonction f suivant les ψ_i de telle façon que :

$$f = \sum_i c_i \psi_i$$

on aura :

$$\begin{aligned}\mathbf{P}[\Psi]f &= \sum_i c_i \mathbf{P}[\Psi]\psi_i \\ &= \sum_i c_i \sum_k \mathbf{P}[\Psi]_{ki} \dot{\psi}_k \\ &= \sum_i \sum_k c_i g_k \dot{g}_i^* \dot{\psi}_k\end{aligned}$$

tandis que :

$$\begin{aligned}(\Psi, f)\Psi &= \left(\sum_j g_j \dot{\psi}_j, \sum_i c_i \dot{\psi}_i \right) \cdot \sum_k g_k \dot{\psi}_k \\ &= \sum_i \dot{g}_i^* c_i \sum_k g_k \dot{\psi}_k.\end{aligned}$$

Il est évident par la définition (6) que l'opérateur $\mathbf{P}[\Psi]$ est un opérateur hermitique.

Lorsque la fonction d'onde contient, parmi les coordonnées, l'indice de Dirac, il faut intégrer sur cette variable pour obtenir

la densité spatiale de la valeur moyenne et remplacer (2) par :

$$\begin{aligned} & \int \Psi^* A(\Psi) d\zeta \\ &= \sum_{\xi, \zeta} \Psi^*(\xi) A(\xi, \zeta) \Psi(\zeta) \end{aligned} \quad (9)$$

où ξ, ζ désignent l'indice de Dirac. Si l'opérateur A n'intéresse pas l'indice de Dirac, il correspond à la matrice unité par rapport à cet indice. Toutes les formules de ce paragraphe, aussi bien que celles des paragraphes qui suivent, sont également valables pour le cas de Dirac, à condition de regarder l'indice de Dirac comme une des coordonnées et d'effectuer une sommation de la forme (9) quand il faut faire une intégration sur cette coordonnée.

§ 2. — Ensemble des systèmes dans des états différents ⁽¹⁾.

Nous considérons des systèmes identiques dans des états différents représentés par $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \Psi^{(3)}, \Psi^{(4)}, \dots$, etc. Nous prenons un grand nombre de systèmes de chaque état $\Psi^{(i)}$ et les mélangeons avec des poids respectifs $\gamma^{(i)}$. $\sum_i \gamma^{(i)} = 1$. Quelle sera la valeur moyenne d'une grandeur correspondant à l'opérateur A pour cet ensemble ? Elle doit être naturellement :

$$\sum_i \gamma^{(i)} (\Psi^{(i)}, A \Psi^{(i)}) \quad (10)$$

ou à l'aide de la formule (7) :

$$\begin{aligned} &= \sum_i \gamma^{(i)} \text{trace } A P[\Psi^{(i)}] \\ &= \text{trace } A G \end{aligned} \quad (11)$$

avec :

$$G = \sum_i \gamma^{(i)} P[\Psi^{(i)}]. \quad (12)$$

On peut définir la densité de la valeur moyenne (10) par :

$$\sum_l \gamma^{(l)} \Psi^{(l)*} A(\Psi^{(l)}) = \sum_{kji} \psi_k A_{kj} G_{ji} \psi_i^* \quad (13)$$

(¹) Voir, par exemple, [7] p. 178.

où A_{kj} et G_{ji} sont des éléments des matrices A et G dans le système des fonctions de base ψ_i .

Puisque $P[\Psi]$ est hermitique, G l'est aussi.

Si on forme un ensemble des états $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \Psi^{(3)}, \dots, \Psi^{(s)}$ avec le même poids, G s'écrit :

$$G = \frac{1}{s} Z$$

$$Z = \sum_{i=1}^s P[\Psi^{(i)}]. \quad (14)$$

§ 3. — Trace d'un opérateur.

La propriété la plus importante de la trace d'un opérateur est son invariance pour le changement du système des fonctions de base. Considérons une quantité définie par :

$$X = \sum_i \sum_j (\psi_i, \varphi_i)(\varphi_j, D\psi_i) \quad (15)$$

où ψ_i et φ_i sont deux systèmes quelconques des fonctions de base, et D l'opérateur considéré. En se servant de la relation évidente :

$$(f, g) = \sum_j (f, \varphi_j)(\varphi_j, g)$$

f, g étant deux fonctions d'ondes quelconques, on peut écrire :

$$X = \sum_i (\psi_i, D\psi_i)$$

qui ne contient plus les φ_i .

D'autre part X peut s'écrire :

$$\begin{aligned} X &= \sum_i \sum_j (\varphi_j, \psi_i)^*(D^+\varphi_j, \psi_i) = \sum_i \sum_j (\varphi_j, \psi_i)^*(\psi_i, D^+\varphi_j)^* \\ &= \sum_j (\varphi_j, D^+\varphi_j)^* \end{aligned}$$

D^+ étant l'opérateur adjoint de D . Donc :

$$\sum_i (\psi_i, D\psi_i) = \sum_i (\varphi_j, D^+\varphi_j)^* = \sum_j (\varphi_j, D\varphi_j) \quad (16)$$

où le second membre est indépendant des ψ_i

$$\text{trace } D = \sum_i (\psi_i, D\psi_i)$$

est par conséquent indépendante du choix du système des fonctions de base ψ_i . Cette indépendance permet, comme on le verra par la suite, de faire jouer un rôle physique très important à la trace d'un opérateur.

Si D est hermitique, on a, en vertu de (16) :

$$\text{trace } D = (\text{trace } D)^*$$

c'est-à-dire que trace D est réelle.

Il est facile de démontrer que :

$$\text{trace } DF = \text{trace } FD \quad (18)$$

même pour D et F non-commutatifs.

§ 4. — Quelques propriétés des opérateurs statistiques.

Nous appelons $P[\Psi]$, introduit dans le § 1, l'opérateur statistique de l'ensemble des systèmes dans l'état Ψ , car il nous renseigne sur la façon dont se comporte statistiquement cet ensemble. De même G du § 2 est l'opérateur statistique du mélange des états $\Psi^{(i)}$ avec les poids respectifs $\gamma^{(i)}$.

Nous indiquons dans ce paragraphe quelques propriétés des opérateurs statistiques.

Il est d'abord évident que :

$$\text{trace } P = \sum_i |g_i^2| = 1 \quad (19)$$

et que :

$$\text{trace } G = \sum_i \gamma^{(i)} \text{trace } P[\Psi^{(i)}] = \sum_i \gamma^{(i)} = 1 \quad (20)$$

Il en résulte que dans (14) :

$$\text{trace } Z = s \quad (21)$$

Il est aisé de démontrer que :

$$P^2 = P \quad (22)$$

puisque :

$$\begin{aligned} P.Pf &= P.(\Psi, f)\Psi = (\Psi, f)P\Psi \\ &= (\Psi, f)(\Psi, \Psi)\Psi = (\Psi, f)\Psi = Pf \end{aligned}$$

Il est aussi facile de voir que si Ψ et Φ sont orthogonales :

$$P[\Psi]P[\Phi] = 0 \quad (23)$$

car :

$$\begin{aligned} P[\Psi]P[\Phi]f &= P[\Psi](\Phi, f)\Phi = (\Phi, f)P[\Psi]\Phi \\ &= (\Phi, f)(\Psi, \Phi)\Psi = 0 \end{aligned}$$

Si $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \dots, \Psi^{(s)}$ sont orthogonales l'une à l'autre, Z défini dans (14) obéit à :

$$Z^2 = Z \quad (24)$$

car :

$$\begin{aligned} Z^2 &= \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s P[\Psi^{(i)}] P[\Psi^{(j)}] \\ &= \sum_{i=1}^s P^2[\Psi^{(i)}] = \sum_{i=1}^s P[\Psi^{(i)}] = Z \end{aligned}$$

Pour le carré de G , on a :

$$G^2 = \sum_i \sum_j \gamma^{(i)} \gamma^{(j)} P[\Psi^{(i)}] P[\Psi^{(j)}] \quad (25)$$

Si $\Psi^{(i)}$ sont orthogonales l'une à l'autre, on a :

$$G^2 = \sum_i \gamma^{(i)2} P^2[\Psi^{(i)}] = \sum_i \gamma^{(i)2} P[\Psi^{(i)}] \quad (26)$$

Si tous les poids $\gamma^{(i)}$ sont égaux, on a :

$$G^2 = \frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^s P[\Psi^{(i)}] = \frac{1}{s} G$$

Considérons un opérateur A avec les fonctions propres φ_n et les valeurs propres correspondantes λ_n . Alors on peut exprimer l'opérateur A par :

$$A = \sum_n \lambda_n P[\varphi_n] \quad (28)$$

parce que si l'on applique A à une fonction quelconque $f = \sum_i c_i \varphi_i$ on a :

$$Af = \sum_i c_i \lambda_i \varphi_i$$

tandis que :

$$P[\varphi_n]f = (\varphi_n, f)\varphi_n = c_n \varphi_n$$

Comparant les formules (12) et (28), on peut dire que G est l'opérateur qui a comme fonctions propres les $\Psi^{(i)}$ et comme valeurs propres correspondantes les $\gamma^{(i)}$.

§ 5. — Les opérateurs de projection ⁽¹⁾.

Prenons certaines fonctions $f_1, f_2, \dots, f_n$ dans l'espace hilbertien et formons l'ensemble de toutes les combinaisons linéaires possibles de ces fonctions. On dit que cet ensemble forme alors une multiplicité linéaire fermée ⁽²⁾. Appelons-la R . Alors, une fonction quelconque φ se décompose, d'une façon univoque, $\varphi = f + h$ en une fonction f contenue dans R et en une fonction h orthogonale à R .

L'opération de projection P_R correspondant à R consiste dans le passage de φ à f :

$$f = P_R \varphi. \quad (29)$$

Le domaine des valeurs de l'opérateur P_R , c'est-à-dire le domaine de f est la multiplicité R .

Il est facile de voir que P_R est un opérateur linéaire hermitique. Il est aussi évident par la définition même que :

$$P_R^2 = P_R.$$

Nous allons indiquer deux théorèmes mathématiques qui nous seront utiles.

Théorème I. — Tout opérateur hermitique, qui est identique à son carré, est un opérateur de projection.

(1) Voir, par ex., [42], Exposé C, « l'axiomatique des opérateurs linéaires dans l'espace de Hilbert ».

(2) Nous simplifions tous les énoncés au risque de perdre un peu de rigueur mathématique.

Il suit de ce théorème que l'opérateur statistique $P[\Psi]$ est un opérateur de projection. L'opérateur Z , dont l'hermiticité est évidente, est aussi un opérateur de projection, si $\Psi^{(i)}$ sont orthogonales l'une à l'autre. Mais G ne l'est pas, car en général :

$$G^2 \neq G.$$

Théorème II. — Soit P_R un opérateur de projection dont le domaine des valeurs est R . La trace de P_R donne alors le nombre de dimensions de la multiplicité R .

Soit $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$, un système des fonctions orthogonales et normées qui construisent la multiplicité R et $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_l$, un système de fonctions orthogonales et normées qui construisent la multiplicité $R_\infty - R$. R_∞ représente l'espace hilbertien entier. k ou l ou tous les deux sont infinis. Le système des fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k, \chi_1, \chi_2, \dots, \chi_l$ définit l'espace entier. Alors :

$$\begin{aligned} \text{trace } P_R &= \sum_{\mu=1}^k (\varphi_\mu, P_R \varphi_\mu) + \sum_{\mu=1}^l (\chi_\mu, P_R \chi_\mu) \\ &= \sum_{\mu=1}^k (\varphi_\mu, \varphi_\mu) + \sum_{\mu=1}^l (\chi_\mu, 0) \\ &= \sum_{\mu=1}^k 1 = k \end{aligned}$$

c'est-à-dire que trace P_R est le nombre de dimensions de R .

Si $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \dots, \Psi^{(s)}$ forme un système orthogonal est normé,

$$\text{trace } Z = s = Z/G \quad (31)$$

est le nombre de dimensions de la multiplicité correspondant à l'opérateur de projection Z .

CHAPITRE III

MESURES MACROSCOPIQUES ET ÉTAT THERMODYNAMIQUE

§ 1. — Les grandeurs macroscopiques.

On sait bien qu'en Mécanique ondulatoire on rencontre toujours des opérateurs non permutables, par exemple p_i et q_i . Mais en pratique on parle simultanément de la position et du moment d'un électron. En effet on peut mesurer sur une plaque photographique avec une précision aussi grande que l'on veut la position de deux taches qui correspondent respectivement à ces deux grandeurs ⁽¹⁾. Comment cela ? On mesure dans ce cas l'indication de deux grandeurs P_i et Q_i , qui sont à peu près égales mais pas exactement identiques aux p_i et q_i , et dont les opérateurs se permutent. Nous appelons P_i et Q_i les grandeurs macroscopiques correspondant à p_i et q_i . Les P_i et Q_i sont liés aux p_i et q_i de manière à ce que le produit des valeurs absolues moyennes des deux différences entre les macro- et les micro-opérateurs correspondants soit plus grand que $\frac{h}{4\pi}$ (relation d'incertitude d'Heisenberg). L'existence de tels opérateurs macroscopiques est démontrée par von Neumann.

Les variables thermodynamiques (pression, température, énergie interne, etc.) sont toutes des grandeurs macroscopiques.

⁽¹⁾ On peut effectuer cette mesure, en laissant tomber sur une plaque photographique, d'une part un photon qui étant diffusé par l'électron avec l'effet Compton indique la position de celui-ci, et d'autre part un autre photon qui étant réfléchi par l'électron avec l'effet Doppler et réfracté par un instrument spectroscopique (pour la mesure de la fréquence) indique le moment de l'électron. Les positions de ces deux taches sont bien simultanément mesurables avec précision.

La propriété la plus importante des opérateurs macroscopiques, c'est qu'ils sont tous permutables, ce qui concorde, en effet, avec les circonstances dans lesquelles nous mesurons les grandeurs physiques ordinaires.

§ 2. — Etat macroscopique.

Comme tous les opérateurs macroscopiques sont permutables, ils ont une même série de fonctions propres $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$. Nous supposons que les α_i sont déjà orthogonales et normées ⁽¹⁾. Il est évident qu'il y a dégénérescence, puisque une mesure macroscopique ne peut, en général, désigner un seul état quantique. Les valeurs propres correspondantes λ et la manière de grouper les α_i sous une λ diffèrent selon les divers opérateurs. Un groupe de certaines fonctions α_i ayant une même λ pour un certain opérateur, par exemple, peut présenter plus d'une valeur de λ vis-à-vis d'un autre opérateur.

Nous pouvons nous limiter à un certain nombre de sortes de mesures macroscopiques, par exemple, aux mesures thermodynamiques. Dans ces conditions on peut, en employant tous les moyens de mesure disponibles, arriver à un groupement minimal des états α_i :

$$\{ \alpha_{1,p}, \alpha_{2,p}, \dots, \alpha_{s_p,p} \} \quad p = 1, 2, \dots \quad (32)$$

tel que chaque opérateur macroscopique envisagé ait une même valeur propre pour toutes les fonctions $\alpha_{i,p}$, p fixe ⁽²⁾. Cette valeur propre diffère naturellement suivant les opérateurs. Il est possible qu'un opérateur macroscopique ait une même valeur λ pour plusieurs p , ce qui est d'ailleurs le cas en général. L'intérêt du groupement de la forme (32) est que les états α réunis sous un groupe (32) sont indiscernables l'un de l'autre par les moyens admis. Il est clair d'après la définition que deux groupes différents ne contiennent pas d'états α en commun.

Si on mélange tous les états $\alpha_{i,p}$ correspondant au même p avec

(1) On trouve, au § 3 chapitre III de [9] la démonstration que toute mesure avec une précision limitée a un spectre discontinu.

(2) Le choix des fonctions $\alpha_{i,p}$ appartenant au même p est arbitraire. On peut les remplacer par un système de ses combinaisons linéaires.

le même poids relatif ⁽¹⁾, on obtient un ensemble dont l'opérateur statistique est donné par :

$$G_p = \frac{1}{s_p} Z_p = \frac{1}{s_p} \sum_{i=1}^{s_p} P[\alpha_{i,p}] = \frac{Z_p}{\text{trace } Z_p} \quad (33)$$

Soit un opérateur macroscopique A , qui a une certaine valeur propre λ_1 pour les groupes $p = 1, 2, 3, \dots, n_1$, λ_2 pour $p = n_1 + 1, \dots, n_2$, et ainsi de suite. Alors cet opérateur A sera exprimé (voir la formule (28)) par :

$$\begin{aligned} A &= \sum_j \sum_{p=n_{j-1}+1}^{n_j} \sum_{i=1}^{s_p} \lambda_j P[\alpha_{i,p}] \\ &= \sum_j \lambda_j \sum_{p=n_{j-1}+1}^{n_j} Z_p \quad (n_0 = 0) \end{aligned} \quad (34)$$

Comme l'opération de groupement de la forme (32) est une superposition de plusieurs mesures et peut être considérée comme une mesure, on peut y associer une grandeur macroscopique, qui a comme valeur propre l'unité pour les états appartenant au groupe p et zéro pour d'autres. Alors il est facile de voir que cette grandeur n'est autre que celle qui correspond à l'opérateur Z_p introduit dans (33). Parce que Z_p est l'opérateur de projection dont le domaine de valeurs est la multiplicité définie par les $\alpha_{i,p}$ ($i = 1, 2, 3, \dots, s_p$) et que, par conséquent, Z_p opéré sur une fonction contenue dans cette multiplicité donne la même fonction, tandis que opéré sur une fonction orthogonale à cette multiplicité il donne zéro. La condition :

$$Z_p^2 = Z_p \quad (35)$$

pour que Z_p soit opérateur de projection est assurée par l'orthogonalité des $\alpha_{i,p}$.

La grandeur Z_p représente la discrimination la plus précise des états dans la limite de la mesure macroscopique admise. Ce qu'on entend, dans le langage macroscopique, par état, n'est autre que le résultat de cette mesure. Donc l'ensemble G_p des états représente un état macroscopique; c'est un état entier et impossible à subdiviser au moyen de n'importe quelle mesure permise ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Voir p. 62.

Il faut noter que les conditions ou les propriétés représentées par les Z_p s'excluent l'une l'autre, c'est-à-dire que la réalisation simultanée de deux conditions $Z_p f = f$ et $Z_q f = f$, $p \neq q$ est absolument inconcevable.

La multiplicité R_p définie par les $\alpha_{i,p}$ est la représentation géométrique de l'état G_p . Son nombre de dimensions est donné par :

$$\text{trace } Z_p \quad (36)$$

Si nous désignons l'espace hilbertien entier par R_∞ , R_p est orthogonal au reste de l'espace $R_\infty - R_p$. Tous les états macroscopiques sont orthogonaux l'un à l'autre :

$$Z_p Z_q = 0 \quad p \neq q \quad (37)$$

§ 3. — Etat thermodynamique et espace thermodynamique.

La mesure thermodynamique consiste à mesurer la température, la pression, la densité, etc... pour définir l'état thermodynamique d'un système. Si la mesure de deux grandeurs suffit pour désigner l'état thermodynamique d'un système, ce système est homogène et isotrope ⁽¹⁾. Mais le mot *état thermodynamique*, que signifie-t-il?

D'abord, il désigne un état qu'on ne peut plus différencier en deux ou plusieurs états par une mesure thermodynamique plus poussée. C'est dire que l'état thermodynamique est l'unité minimale d'état. Un système homogène et isotrope ne peut pas se classer plus minutieusement par une troisième mesure. Donc cette notion de l'état thermodynamique correspond bien à notre ensemble G si nous nous bornons aux mesures thermodynamiques. La mesure de deux ou plusieurs grandeurs thermodynamiques revient à la mesure d'une série des grandeurs Z_p ($p = 1, 2, \dots$), dont le nombre p est toujours dénombrable.

Dans la Thermodynamique classique, on sait qu'il est utile d'imaginer un espace avec les grandeurs thermodynamiques comme coordonnées et de représenter un état thermodynamique

⁽¹⁾ Il s'agit de l'homogénéité physique et non de l'homogénéité chimique. A cet égard, voir [21] p. 97, [44] p. 26, [6] p. 282.

par un point dans cet espace. Dans notre langage cet espace thermodynamique est l'ensemble des G arrangés suivant diverses grandeurs thermodynamiques. Le nombre de dimensions de cet espace est le nombre nécessaire de mesures pour désigner un G .

Il faut remarquer que notre opérateur Z est très différent de la cellule élémentaire macroscopique de von Neumann, désignée par le symbole E . On le comprendra aisément en comparant les définitions. La cellule élémentaire de von Neumann aussi est un état macroscopique, mais non un état thermodynamique, car on considère que l'on peut utiliser n'importe quelle mesure macroscopique, par exemple P_i et Q_i , de chaque atome, alors qu'en Thermodynamique on ne s'occupe pas de ces grandeurs. La cellule élémentaire macroscopique est plus grande que l'état quantique et plus petite que l'état thermodynamique. On peut la définir, en théorie, mais en pratique elle n'a pas de contre-partie thermodynamique. Elle a été introduite dans la Mécanique statistique classique seulement comme un artifice mathématique. Elle sert d'élément constructif de l'extension en phase. Nous allons systématiquement éviter l'emploi de cette notion uniquement parce que nous pouvons nous en passer.

CHAPITRE IV

CRITÉRIUM THERMODYNAMIQUE POUR LE CHANGEMENT ADIABATIQUE

§ 1. — Théorème de la causalité thermodynamique.

La notion d'état thermodynamique contient quelque chose de plus que ce que nous avons vu dans le chapitre précédent. C'est que non seulement un état thermodynamique est indivisible, à un instant donné, mais qu'il le reste au cours d'un changement. On peut formuler ceci comme suit :

« Tous les systèmes identiques dans le même état se comportent de façon exactement pareille au cours d'un changement (tous les mots étant pris dans un sens macroscopique). »

ou bien :

« Si on assigne comme état initial un état thermodynamique A, l'état final thermodynamique B du système après un changement donné est causalement déterminé. »

Nous voulons appeler cette proposition le théorème de la causalité thermodynamique. Ce théorème paraît tout à fait banal dans la Thermodynamique classique, mais il peut avoir une signification intéressante dans le langage quantique, et on est tenté de le transposer dans notre développement.

Prenons comme état initial l'état représenté par G_p et supposons que le système pris comme premier exemple soit dans l'état microscopique $\alpha_{i,p}$ et qu'il se transforme en $\alpha_{k,q}$ après un certain changement. Alors le théorème de la causalité thermodynamique exprimerait que tout état $\alpha_{i,p}$ ($i = 1, 2, \dots, s_p$) se transforme en un état appartenant à G_q , à savoir en une combinaison linéaire des

$x_{j,q}$ ($j = 1, 2, \dots s_q$). Dans le langage géométrique hilbertien ceci veut dire qu'une fonction quelconque de la multiplicité R_p se transforme en une fonction de la multiplicité R_q . Sans cela, il serait possible qu'un G se transforme partiellement en plusieurs G , c'est-à-dire en plusieurs états thermodynamiques, ce qui serait tout à fait contre notre conception de la Thermodynamique classique.

En Thermodynamique, il est bien connu que si le système subit un changement non statique ⁽¹⁾, le point représentatif du système s'échappe de l'espace thermodynamique pendant le changement, parce qu'au cours de ce changement le nombre des variables augmente instantanément. En considération de ceci, le théorème de la causalité thermodynamique exigera que :

« Le système soit toujours représenté par un point dans l'espace thermodynamique, sauf au cours d'un changement non statique. »

On peut considérer le théorème de la causalité thermodynamique comme une sorte de critérium des changements qui peuvent se produire.

Ce théorème ne s'applique pas rigoureusement au cas où l'état du système au cours du changement dépend des éléments extérieurs qui n'interviennent pas dans la définition du changement, car dans ce cas on ne peut pas parler de l'identité du système.

Il faut remarquer que tout ce que nous venons de dire dans ce paragraphe n'a qu'un sens suggestif pour notre développement.

§ 2. — Changement adiabatique dans le langage de la Mécanique ondulatoire.

Considérons un système dont l'hamiltonien est donné par $H(p, q)$. Nous pouvons prendre comme domaine des q l'intérieur du récipient dans lequel le système est renfermé. Mais pour être plus en accord avec la conception de la Mécanique ondulatoire, il est mieux de prendre comme domaine des q l'espace de configuration entier et de considérer les parois comme montagnes de potentiel. Cette manière de traiter le problème a aussi beaucoup d'autres avantages.

(1) Non statique signifie non quasistatique.

L'hamiltonien H contiendra alors des paramètres r_i ($i = 1, 2, \dots$) qui déterminent le potentiel du système, à savoir la position des parois, l'intensité des champs extérieurs, etc. On l'écrit : $H(p, q, r)$. Pour simplifier, nous dirons que les r représentent la position des parois.

Supposons maintenant que les r soient des coordonnées de tous les atomes des parois. Ces atomes font naturellement la vibration thermique. Nous allons désigner la valeur moyenne de cette vibration par ρ . Mais comme la paroi est solide, tous les ρ sont liés les uns aux autres, et peuvent ainsi être remplacés par la position *macroscopique* de la paroi, par exemple la position macroscopique du centre de masse. En désignant le déplacement vibratoire par r , on peut écrire l'hamiltonien $H(p, q, \rho + r)$. En tenant compte que le potentiel total n'est que peu affecté par le déplacement r , on écrit :

$$H(p, q, \rho + r) = H_1(p, q, \rho) + H_2(p, q, r) \quad (38)$$

où H_2 est très petit vis-à-vis de H_1 . Il va sans dire qu'il y a plusieurs paramètres macroscopiques ρ en général, seulement nous avons supprimé leurs indices.

Un système, renfermé dans un récipient diatherme dont le volume macroscopique est fixe (ρ fixe) peut augmenter ou diminuer son énergie à cause de l'existence du deuxième terme, qui seul dans ce cas est variable avec le temps.

Si nous regardons le système et le récipient comme un seul système, l'hamiltonien de ce système total sera composé de deux hamiltoniens indépendants et un terme d'interaction. Dans ce dernier terme, la partie vibratoire, si elle est séparable, correspond à notre H_2 .

Un système isolé de l'extérieur de façon adiabatique n'a pas ce dernier terme H_2 . Le travail mécanique est effectué par le changement des ρ , la vitesse de ce changement étant petite vis-à-vis de celle des r . Pour parler strictement, il n'y a pas une différence nette entre la chaleur et le travail.

Mais il y a un autre ordre de changement dont on peut donner une définition très claire, c'est le changement adiabatique-quasi-statique. Ce changement s'effectue par le changement infiniment lent des ρ . Dans ce cas, il n'y a, naturellement, pas H_2 .

§ 3. — Critérium thermodynamique pour le changement adiabatique.

Quand on veut traiter le cas de changement non adiabatique-quasistatique ⁽¹⁾, il faut considérer l'hamiltonien :

$$H(p, q, p', q') = H_1(p, q) + H_2(p', q') + H_3(p, q, p', q') \quad (39)$$

où p, q sont des coordonnées et ses moments conjugués du système considéré et p', q' ceux du système extérieur. Le troisième terme H_3 est le terme d'interaction. En général H_3 ne peut pas être représenté en termes des paramètres macroscopiques ρ et des p, q .

Dans ces conditions on ne peut parler de l'état du système (p, q) indépendamment de celui du système extérieur (p', q') , car la fonction d'onde totale ne se sépare pas en deux parties. Par conséquent on ne peut plus représenter l'état du système considéré par un point dans l'espace hilbertien formé par les fonctions avec les arguments q .

On voit que dans ce cas on ne peut pas faire une remarque pareille au théorème de la causalité thermodynamique, car on ne peut pas parler du système séparément.

Dans le cas où H_3 s'exprime par des grandeurs macroscopiques ρ , c'est-à-dire dans le cas du changement adiabatique, on peut considérer le système (p, q) indépendamment du système extérieur en prenant les ρ comme paramètres.

Maintenant nous allons donner dans notre langage, comme contre-partie du théorème de la causalité thermodynamique, l'énoncé suivant :

« Par un changement adiabatique, un état thermodynamique G ne se divise pas en plus d'un état thermodynamique G . »

Nous voulons appeler cette proposition le critérium thermodynamique. Le raisonnement qui nous y a amenés manque de cohérence et importe peu. Nous verrons plus tard comment ce critérium s'applique à divers cas.

⁽¹⁾ Le changement non adiabatique-quasistatique contient les changements adiabatiques non statiques, statique non adiabatique et non adiabatique non statique.

CHAPITRE V

CHANGEMENT ADIABATIQUE-QUASISTATIQUE

§ 1. — Interprétation quantique du changement adiabatique-quasistatique ⁽¹⁾.

Nous allons discuter maintenant le cas de changement adiabatique-quasistatique, c'est-à-dire de changement infiniment lent des ρ . Supposons que le système soit représenté par une fonction d'onde f . Alors l'évolution de f au cours du changement est déterminée par :

$$H(p, q, \rho)f = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} f \quad (40)$$

où les ρ sont variables avec le temps, mais de vitesses infiniment petites.

L'hamiltonien H a un système des fonctions propres Ψ_i (normées et orthogonales) dépendant de la valeur des ρ :

$$H(p, q, \rho)\Psi_i(\rho) = E_i(\rho)\Psi_i(\rho) \quad (41)$$

En regardant Ψ_i comme fonction des ρ , on peut parler d'une Ψ_i correspondant au même i et à des valeurs différentes des ρ . Rappelons-nous que la fonction Ψ_i a une seule valeur pour une valeur donnée des coordonnées et des ρ . L'uniformité des fonctions propres est un des postulats fondamentaux de la Mécanique ondulatoire. Si une valeur propre E_i est dégénérée g fois, nous emploierons g différents indices i .

Nous commencerons par le cas où il n'y a qu'un seul ρ . En différenciant (41) par rapport à ρ , on obtient :

$$\frac{\partial H}{\partial \rho} \Psi_n(\rho) + H \frac{\partial \Psi_n(\rho)}{\partial \rho} = \frac{\partial E_n}{\partial \rho} \Psi_n(\rho) + E_n \frac{\partial \Psi_n(\rho)}{\partial \rho} \quad (42)$$

(1) Voir, par exemple, [7] p. 219 et [40].

Posons :

$$v_{mn} = i \left(\Psi_m, \frac{\partial \Psi_n}{\partial \rho} \right) \quad (43)$$

Il est aisé de voir que v_{mn} est hermitique, car, à cause de l'orthogonalité et de la normalisation des Ψ_i , on a :

$$\frac{1}{i} (v_{mn} - v_{nm}^*) = \left(\Psi_m, \frac{\partial \Psi_n}{\partial \rho} \right) + \left(\frac{\partial \Psi_m}{\partial \rho}, \Psi_n \right) = \frac{\partial}{\partial \rho} (\Psi_m, \Psi_n) = \frac{\partial}{\partial \rho} \delta_{mn} = 0$$

D'autre part à cause de l'hermiticité de l'hamiltonien H , on a :

$$\begin{aligned} \left(\Psi_m, H \frac{\partial \Psi_n}{\partial \rho} \right) &= \left(H \Psi_m, \frac{\partial \Psi_n}{\partial \rho} \right) = \left(E_m \Psi_m, \frac{\partial \Psi_n}{\partial \rho} \right) \\ &= \frac{1}{i} E_m v_{mn} \end{aligned} \quad (44)$$

Formons le produit scalaire de la quantité (42) et de Ψ_m :

$$\left(\Psi_m, \frac{\partial H}{\partial \rho} \Psi_n \right) + \left(\Psi_m, H \frac{\partial \Psi_n}{\partial \rho} \right) = \left(\Psi_m, \frac{\partial E_n}{\partial \rho} \Psi_n \right) + \left(\Psi_m, E_n \frac{\partial \Psi_n}{\partial \rho} \right)$$

En comparant avec (43) et (44), on a :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \rho} \right)_{mn} + \frac{1}{i} E_m v_{mn} = \frac{\partial E_n}{\partial \rho} \delta_{mn} + \frac{1}{i} E_n v_{mn}$$

Pour $m = n$, on a :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \rho} \right)_{mm} = \frac{\partial E_m}{\partial \rho}$$

et pour $m \neq n$:

$$v_{mn} = \frac{i}{E_n - E_m} \left(\frac{\partial H}{\partial \rho} \right)_{mn}$$

Or la fonction d'onde f évolue avec le temps d'après l'équation (40). Développons f selon le système $\Psi_i(\rho(t))$:

$$f(t) = \sum_i a_i(t) \Psi_i(\rho(t))$$

Alors $\frac{\partial f(t)}{\partial t}$ sera exprimé par :

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial a_i}{\partial t} \Psi_i + \sum_i a_i \frac{\partial \Psi_i}{\partial t}$$

D'autre part nous avons pour $\frac{\partial f(t)}{\partial t}$ la relation suivante, à cause de (40) :

$$\begin{aligned}\frac{h}{2\pi i} \left(\Psi_m, \frac{\partial f}{\partial t} \right) &= (\Psi_m, Hf) = (H\Psi_m, f) \\ &= E_m(\Psi_m, f) = E_m(\rho(t))a_m(t)\end{aligned}$$

Nous avons donc :

$$\begin{aligned}E_m(\rho(t))a_m(t) &= \frac{h}{2\pi i} \left(\Psi_m, \sum_i \frac{da_i}{dt} \Psi_i \right) + \frac{h}{2\pi i} \left(\Psi_m, \sum_i a_i \frac{\partial \Psi_i}{\partial t} \right) \\ &= \frac{h}{2\pi i} \frac{da_m}{dt} - \frac{h}{2\pi} \sum_n a_n v_{mn} \frac{d\rho}{dt}\end{aligned}\quad (45)$$

Voilà la relation qui détermine le changement des a_i avec le temps.

L'analyse plus détaillée de cette relation (45) montre que l'on peut écrire :

$$a_i(\tau) - a_i(0) = \frac{d\rho}{dt} K$$

où K a la propriété suivante. Pour une valeur finie du changement de ρ tel que :

$$\frac{d\rho}{dt} \tau = \rho(\tau) - \rho(0)$$

et pour $\lim \tau \rightarrow \infty$, et, par conséquent, pour $\lim \frac{d\rho}{dt} \rightarrow 0$, K reste finie, c'est-à-dire que, dans ces conditions, on a :

$$\lim_{\frac{d\rho}{dt} \rightarrow 0} (a_i(\tau) - a_i(0)) = 0 \quad (46)$$

Cette relation (46) est valable, même quand il y a dégénérescence, c'est-à-dire quand $E_i = E_j$ $i \neq j$ ⁽¹⁾.

D'où on peut conclure que, pour un changement infiniment lent de ρ , on peut développer $f(t)$ suivant les $\Psi_i(\rho(t))$, avec des coefficients indépendants de $\rho(t)$:

$$f(t) = \sum_i a_i \Psi_i(\rho(t)) \quad (47)$$

à condition que le changement total de ρ ne soit pas infiniment grand. A cause de l'uniformité de la fonction propre Ψ_i , (47) veut dire que, pour une valeur donnée du ρ , f est unique et bien déterminée, indépendamment de la forme fonctionnelle de $\rho(t)$.

⁽¹⁾ [40].

Pour le cas où il y a plusieurs ρ , aucune modification de raisonnement n'est nécessaire. Considérons un changement défini par : $\rho_1 = \rho_1(t)$, $\rho_2 = \rho_2(t)$, ..., $\rho_j = \rho_j(t)$... Tous ces ρ_j peuvent alors être considérés comme fonctions d'un seul ρ : $\rho_j = \text{fonct.}(\rho(t))$. Seulement le cas où $\frac{d\rho_j}{d\rho} \rightarrow \infty$ doit être exclu.

Il y a une remarque très importante à faire dans le cas de plusieurs ρ_j . Considérons deux changements différents, définis par :

$$(1) \quad \rho_j = \rho_j(t) \quad j = 1, 2, \dots$$

et :

$$(2) \quad \rho_j' = \rho_j'(t) \quad j = 1, 2, \dots$$

et supposons que : $\rho_j(0) = \rho_j'(0)$

et que : $\rho_j(t_1) = \rho_j'(t_2)$

Alors (47) nous enseigne qu'après le changement (1) nous avons à l'instant t_1 :

$$f(t_1) = \sum_i a_i \Psi_i(\rho_1(t_1), \rho_2(t_1) \dots \rho_j(t_1) \dots)$$

et qu'en partant de la même fonction $f(0)$, nous avons, après le changement (2), à l'instant t_2 :

$$f'(t_2) = \sum_i a_i \Psi_i(\rho_1'(t_2), \rho_2'(t_2), \dots, \rho_j'(t_2) \dots).$$

Comme les Ψ_i sont les solutions de l'équation statique (41), on a :

$$\Psi_i(\rho_1(t_1), \rho_2(t_1), \dots, \rho_j(t_1) \dots) = \Psi_i(\rho_1'(t_2), \rho_2'(t_2) \dots \rho_j'(t_2) \dots) \quad (48)$$

ce qui n'est autre que l'expression de l'uniformité de la fonction Ψ_i . Par conséquent on a :

$$f(t_1) = f'(t_2) \quad (49)$$

Tous ces résultats sont rigoureusement applicables au changement adiabatique-quasistatique. A un changement dont la vitesse de variation des $\rho_j(t)$ est très lente vis-à-vis des périodes des Ψ_i , on peut les appliquer approximativement.

**§ 2. — Invariance du nombre de dimensions
de multiplicité pour une correspondance adiabatique-
quasistatique.**

Nous allons prendre, à l'instant initial, $\rho^{(1)}$ et $f^{(1)}$ et développer $f^{(1)}$ suivant les $\Psi_i^{(1)}$, fonctions propres de $H(p, q, \rho^{(1)})$:

$$f^{(1)} = \sum_i a_i \Psi_i^{(1)} \quad (50)$$

Alors l'équation (40) sera satisfaite par la solution :

$$f = \sum_i a_i \Psi_i \quad (51)$$

avec les mêmes a_i .

Si on change ρ de $\rho^{(1)}$ à $\rho^{(2)}$, on a à l'instant final :

$$f^{(2)} = \sum_i a_i \Psi_i^{(2)}. \quad (52)$$

Dans cette expression il faut bien noter que $f^{(2)}$ est indépendante du changement intermédiaire des ρ , mais dépend des a_i et des $\rho^{(2)}$.

Si nous changeons maintenant par une voie quelconque les ρ de $\rho^{(2)}$ à $\rho^{(1)}$, $f^{(2)}$ devient, naturellement :

$$f^{(3)} = \sum_i a_i \Psi_i^{(1)} = f^{(1)} \quad (53)$$

c'est-à-dire la fonction initiale.

S'il n'y a qu'un seul ρ , (52) ou (53) exprime l'unicité de f pour une valeur donnée du paramètre ρ . Dans le cas de plusieurs ρ , on peut y remarquer l'indépendance de la correspondance (1) $\rightarrow$ (2) de la voie des changements intermédiaires des ρ .

Nous prendrons maintenant à l'instant initial un ensemble $G^{(1)}$ des états correspondant à la multiplicité $R^{(1)}$. Alors, par le changement $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$, l'ensemble $G^{(1)}$ se transformera en un autre ensemble $G^{(2)}$ correspondant à une multiplicité $R^{(2)}$. $R^{(2)}$ est bien une multiplicité, car il contient toutes les combinaisons linéaires de ses éléments.

Nous allons maintenant considérer la correspondance $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$

entre les deux multiplicités $R^{(1)}$ et $R^{(2)}$. D'abord je dis que la correspondance $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$ des points dans $R^{(1)}$ et $R^{(2)}$ est bi-univoque. C'est dire que si on prend dans $R^{(1)}$ un point quelconque

$$f^{(1)} = \sum_i a_i \Psi_i^{(1)},$$

la transformation $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$ y fait correspondre un seul point $f^{(2)} = \sum_i a_i \Psi_i^{(2)}$ dans $R^{(2)}$, et que si on prend dans $R^{(2)}$ un point

quelconque $f^{(2)} = \sum_i b_i \Psi_i^{(2)}$ la transformation $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$ (je ne parle

pas en ce moment de la transformation $\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)}$) y fait correspondre un seul point $f^{(1)} = \sum_i b_i \Psi_i^{(1)}$ dans $R^{(1)}$. Ce qui est essentiel

ici, c'est que la correspondance est indépendante des valeurs intermédiaires des ρ .

Deuxièmement on constate que cette correspondance est bi-continue. C'est-à-dire que si on change l'état initial $f^{(1)}$ d'une quantité infiniment petite :

$$f^{(1)} + \delta f^{(1)} = \sum_i (a_i + \delta a_i) \Psi_i^{(1)} \quad (54)$$

on aura, comme état final :

$$f^{(2)} + \delta f^{(2)} = \sum_i (a_i + \delta a_i) \Psi_i^{(2)} \quad (55)$$

qui est différent de $f^{(2)}$ d'une quantité infiniment petite. De même si on prend (55) avec des δa_i arbitraires, $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$ y fait correspondre (54).

Ces deux conditions étant démontrées, la théorie de Topologie nous affirme que le nombre de dimensions des deux multiplicités est égal.

En outre, grâce à (53), on est assuré de l'identité des deux transformations $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$ et $\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)}$. Par conséquent, ce que nous venons de voir pour $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$ est également valable pour $\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)}$, ainsi que pour $\rho^{(1)} \rightleftharpoons \rho^{(2)}$.

Nous avons ainsi démontré l'invariance du nombre de dimensions de multiplicité pour la correspondance adiabatique-quasi-

statique. Nous employons le mot correspondance, car ce qui intervient, ce ne sont que les valeurs initiale et finale des ρ , et non pas une certaine voie déterminée du changement qui lie ces deux extrémités.

§ 3. — Changement adiabatique-quasistatique et critérium thermodynamique.

Nous allons faire appel au critérium thermodynamique et voir ce qu'il veut dire dans ce cas.

$G^{(1)}$ est supposé former un état thermodynamique. Alors si un changement adiabatique-quasistatique $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$ est possible, $G^{(2)}$ aussi doit former d'après le critérium un état thermodynamique, c'est-à-dire que $G^{(2)}$ doit être inséparable thermodynamiquement.

Si on applique ensuite un changement $\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)}$ à $G^{(2)}$, $G^{(2)}$ redevient, à cause de l'unicité de $\rho^{(1)} \not\gtrsim \rho^{(2)}$, $G^{(1)}$, qui est thermodynamiquement inséparable par sa définition même.

Donc nous pouvons dire que si un changement adiabatique-quasistatique $\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)}$ est possible, tout changement adiabatique-quasistatique $\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)}$ est, quelle que soit la voie intermédiaire, légitime devant le critérium thermodynamique.

§ 4. — Ensemble S des états thermodynamiques G et ses propriétés.

Nous avons vu que par un changement adiabatique-quasistatique cyclique, l'état thermodynamique redevient lui-même, quelle que soit la voie intermédiaire. Ou bien, ce qui revient au même, par un changement adiabatique-quasistatique, l'état se transforme uniquement en un état déterminé, quelle que soit la voie intermédiaire.

Prenons maintenant un état thermodynamique $G^{(1)}$ et appliquons-lui toutes les combinaisons possibles de changements adiabatiques-quasistatiques des ρ , et considérons l'ensemble de tous les états ainsi obtenus. Appelons cet ensemble des G, $S(G^{(1)})$. Ce qui a été écrit ci-dessus confirme alors :

« qu'il n'y a dans $S(G^{(1)})$ qu'un G correspondant à un système de valeurs données des ρ . »

Nous voulons appeler cette proposition le théorème d'unicité pour le changement adiabatique-quasistatique.

Pour repérer un S , on n'a qu'à indiquer un état quelconque G contenu dans cet S , car en partant de n'importe quel G dans S on arrive au même ensemble.

Le résultat du § 2 nous dit que :

« Dans un S , tous les G ont le même nombre de dimensions de multiplicité correspondante ».

En se souvenant de la notation de (36), on peut aussi dire que :

« Dans S , $s = \text{trace } Z$ est constante ».

CHAPITRE VI

L'EXISTENCE DE L'ENTROPIE. PREMIÈRE PARTIE DU DEUXIÈME THÉORÈME DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 1. — **Energie macroscopique.**

Soit H l'hamiltonien du système considéré et supposons qu'il ait comme fonctions propres $\Psi_i (i = 1, 2, 3, \dots)$ et comme valeurs propres correspondantes $E_i (i = 1, 2, 3, \dots)$. Nous allons considérer la mesure macroscopique d'énergie, qui doit d'ailleurs être simultanément exécutable avec la mesure microscopique d'énergie. Comme elle est moins précise que celle-ci, elle doit être plus dégénérée et donner une même valeur pour plusieurs Ψ_i qui correspondent à différentes valeurs de E_i . Nous allons donner un indice double $ji (j = 1, 2, \dots r_i)$ aux fonctions qui présentent, par la mesure macroscopique, une même valeur d'énergie U_i . Alors l'opérateur correspondant à cette mesure macroscopique d'énergie sera exprimé par :

$$H' = \sum_i U_i \sum_{j=1}^{r_i} P[\Psi_{ji}] \quad (56)$$

tandis que l'opérateur microscopique est donné par :

$$H = \sum_k E_k P[\Psi_k]$$

ou avec l'indice double :

$$= \sum_{i,j} E_{ji} P[\Psi_{ji}] \quad (57)$$

Comme H' est un opérateur thermodynamique, il doit être exprimé par une combinaison linéaire des $Z_p = \sum_{j=1}^{s_p} P[\alpha_{jp}]$, où α_{jp} sont les fonctions propres des opérateurs macroscopiques et Z_p l'opérateur de la mesure thermodynamique minimale. (Voir la formule (34)). La mesure H' ne peut en général désigner un état macroscopique minimal ; elle donnera donc une même valeur U_i à plusieurs Z_p , de sorte que l'on peut écrire :

$$H' = \sum_i U_i \sum_{k=1}^{t_i} Z_{ki} = \sum_i U_i \sum_{k=1}^{t_i} \sum_{j=1}^{s_{ki}} P[\alpha_{j, ki}] \quad (58)$$

Du reste en comparant avec (56) on a :

$$\sum_{j=1}^{r_i} P[\Psi_{ji}] = \sum_{k=1}^{t_i} Z_{ki} = \sum_{k=1}^{t_i} \sum_{j=1}^{s_{ki}} P[\alpha_{j, ki}] \quad (59)$$

Il est évident que :

$$r_i = \sum_{k=1}^{t_i} s_{ki} \quad (60)$$

puisque la trace de chaque membre de (59) doit avoir la même valeur.

§ 2. — Le théorème d'unicité du changement adiabatique-quasistatique dans l'espace thermodynamique.

Nous n'envisageons que l'état stationnaire, comme nous avons affaire seulement au changement quasistatique. La question d'évolution avec une vitesse finie échappe à notre considération pour le moment.

L'état microscopique stationnaire est bien déterminé quand on se donne un système de valeurs des ρ et de E . De même si l'on se donne un système de valeurs des ρ et de U , on obtient un état thermodynamique bien déterminé. Ainsi on peut former l'espace thermodynamique avec ρ et U , chaque point de l'espace représentant un état thermodynamique G . Si le nombre des ρ est m , l'espace considéré a $m + 1$ dimensions.

Nous allons voir maintenant comment un ensemble S d'états thermodynamiques se représente dans cet espace. D'après le théorème d'unicité du chapitre précédent, pour un système des valeurs des ρ , il y a toujours un seul point — c'est-à-dire une seule valeur U — appartenant à S considéré. Ceci veut dire, dans le langage continu, que dans l'espace à $m + 1$ dimensions, S forme un ensemble à m dimensions.

Cela posé nous allons maintenant rappeler la thermodynamique de Carathéodory.

§ 3. — La première partie du théorème de Carathéodory dans la Thermodynamique classique.

Reprenons l'expression (38) du Chapitre IV, et comprenons-la dans un sens *classique*. On voit que l'énergie totale du système peut être modifiée à travers H_1 ou H_2 . La quantité d'énergie augmentée par un petit changement des ρ est égale à :

$$\sum \frac{\partial H_1}{\partial \rho} \Delta \rho.$$

Posons :

$$\Delta Q = \Delta U - \sum \frac{\partial H_1}{\partial \rho} \Delta \rho \quad (61)$$

ΔU représente le changement de l'énergie totale, et ΔQ le changement d'énergie à cause du changement de H_2 . Dans le cas où il n'y a que H_1 , c'est-à-dire dans le cas adiabatique, ΔQ s'annule.

Parce qu'à chaque instant nous ne considérons que l'état stationnaire, $\Delta Q = 0$ signifie non seulement changement adiabatique mais quasistatique.

Une question se pose maintenant : Y a-t-il toujours un dénominateur intégrant $\tau(U, \rho)$ pour la quantité :

$$d'Q = dU - \sum \frac{\partial H_1}{\partial \rho} d\rho \quad (62)$$

tel que :

$$\frac{d'Q}{\tau(U, \rho)} = d\sigma(U, \rho) \quad (63)$$

σ étant une fonction de U et des ρ ? L'existence d'un tel τ n'est pas

du tout mathématiquement assurée, sauf dans le cas d'un seul ρ ⁽¹⁾.

Pour répondre à cette question, il faut faire appel au théorème mathématique suivant. Etant donnée une expression de la forme :

$$d'Y = \sum_{i=1}^n X_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i$$

quelle est la condition pour qu'il y ait un dénominateur intégrant pour $d'Y$? La condition est qu'il faut qu'il y ait dans les voisinages arbitrairement petits d'un point $(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}, \dots, x_n^{(1)})$ un autre point $(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, x_3^{(2)}, \dots, x_n^{(2)})$ qu'on ne peut pas atteindre à partir du premier point par une voie composée d'éléments tels

$$\text{que } \sum_{i=1}^n X_i dx_i = 0.$$

A moins que les coefficients X_i ne soient tous nuls, il est toujours possible de choisir les dx_i tels que $\sum_{i=1}^n X_i dx_i \neq 0$ et prendre

comme deuxième point $(x_1^{(1)} + dx_1, x_2^{(1)} + dx_2, \dots, x_n^{(1)} + dx_n)$. La condition essentielle est donc que ce deuxième point ne puisse pas être atteint à partir du premier par une autre voie composée

$$\text{d'éléments } \sum_{i=1}^n X_i dx_i = 0.$$

Passons au cas thermodynamique. Ce théorème mathématique nous dit que, pour l'existence d'une fonction telle que σ (nous l'appelons désormais entropie), il faut qu'il y ait dans les voisinages arbitrairement petits d'un point $(U^{(1)}, \rho^{(1)})$ un autre point $(U^{(2)}, \rho^{(2)})$ qu'on ne peut pas atteindre à partir du premier par une voie composée d'éléments $d'Q = 0$, c'est-à-dire par une voie composée de changements adiabatiques-quasistatiques. ... Enoncé de Carathéodory ⁽²⁾.

Comme il est toujours possible de choisir dU , $d\rho$ tels que $dU + \sum \frac{\partial H_1}{\partial \rho} d\rho \neq 0$, cette condition de Carathéodory peut aussi s'exprimer comme suit.

Si l'expression $d'Q$ prise le long d'une voie à partir d'un état (1)

⁽¹⁾ Voir § 5 de ce chapitre.

⁽²⁾ Voir, par exemple, [6].

à un état infiniment voisin (2) est différente de zéro, on ne peut pas lier (1) et (2) par une voie composée de changements adiabatiques-quasistatiques. ... Enoncé d'Ehrenfest-Afanassjewa ⁽¹⁾.

§ 4. — Equivalence du théorème de Carathéodory et du théorème d'unicité. L'entropie.

Nous allons voir maintenant que notre théorème d'unicité du § 4 du chapitre précédent équivaut au théorème de Carathéodory de l'existence d'entropie.

Considérons un ensemble S passant par le point $(U^{(1)}, \rho^{(1)})$. Si on prend un point $(U^{(1)} + \Delta U, \rho^{(1)})$, d'après le théorème d'unicité, ce point n'appartient pas à S . Si ce dernier point n'est pas de S , on ne peut pas l'atteindre, quelque soit le changement adiabatique-quasistatique que l'on choisit, à partir d'un point de S , notamment de $(U^{(1)}, \rho^{(1)})$, parce que S est l'ensemble de tous les points qu'on peut atteindre à partir de ce dernier adiabatique-quasistatiquement. Ainsi le théorème de l'existence de l'entropie de Carathéodory est démontré par le raisonnement fondé sur la Mécanique ondulatoire.

L'existence de l'entropie σ est vérifiée. σ est une fonction des variables (U, ρ) . D'après (63). $d\sigma = 0$ équivaut à $d'Q = 0$. Par suite $d\sigma = 0$ sur l'ensemble d'états S . D'autre part nous avons vu, dans le chapitre précédent, que dans S le nombre de dimensions de l'espace hilbertien partiel garde une valeur constante. Donc on peut établir une relation fonctionnelle :

$$s = \text{trace } Z = \text{fonction } (\sigma). \quad (64)$$

Nous pouvons d'ailleurs prendre n'importe quelle fonction de s comme entropie. Mais pour la commodité de notre développement ultérieur nous faisons cette réserve :

$$\frac{d\sigma}{ds} > 0. \quad (65)$$

⁽¹⁾ Voir, [4] [5].

§ 5. — Remarque sur le cas d'un seul paramètre ρ .

L'existence du dénominateur intégrant τ pour une expression de la forme :

$$d'Q = X_1(x_1, x_2)dx_1 + X_2(x_1, x_2)dx_2 \quad (66)$$

est mathématiquement évidente, quelles que soient les fonctions X_1 et X_2 . En effet, l'équation différentielle :

$$\frac{dx_1}{dx_2} = - \frac{X_2(x_1, x_2)}{X_1(x_1, x_2)}$$

a toujours une solution à un paramètre :

$$\sigma(x_1, x_2) = \sigma \quad (67)$$

Le long de cette courbe, on a $d\sigma = 0$ et $d'Q = 0$. Alors on n'a qu'à prendre comme dénominateur intégrant, pour $d'Q$, la quantité :

$$\tau = \frac{X_1(x_1, x_2)}{\frac{\partial \sigma}{\partial x_1}} = \frac{X_2(x_1, x_2)}{\frac{\partial \sigma}{\partial x_2}} \quad (68)$$

Il est évident qu'on peut remplacer σ par n'importe quelle fonction de σ .

La seule condition, si l'on en cherche, est, dans ce cas, qu'il y ait toujours une valeur déterminée des X_1 et X_2 en tout point (x_1, x_2) . Ce qui correspondra, en Thermodynamique, à la condition qu'à chaque état (U, ρ) il y ait une valeur bien déterminée de $\frac{\partial H_1}{\partial \rho}$ (Voir (62)). Si, en chaque point (x_1, x_2) , la quantité $\frac{X_2}{X_1}$ avait plusieurs valeurs, c'est-à-dire, si, à chaque état (U, ρ) , la quantité $\frac{\partial H_1}{\partial \rho}$ avait plusieurs valeurs, l'intégration dans la forme (67) ne serait pas possible.

Dans la conception classique de la Mécanique, il n'y a aucun doute que $\frac{\partial H_1}{\partial \rho}$ (force) a une valeur bien déterminée à chaque état (U, ρ) . Mais en Mécanique ondulatoire, on n'a plus moyen de le vérifier, car on n'a même pas le droit de parler de la force. On peut cependant trouver, au lieu de vérifier la détermination de

$\frac{\partial H_1}{\partial \rho}$, la démonstration, par la nouvelle Mécanique, que le changement d'état causé par le changement infiniment lent du ρ est unique, ce qui n'est aucunement évident *à priori*. C'est là la signification importante du théorème d'unicité pour le cas d'un seul ρ . La formule (47) en est responsable. On voit maintenant bien le danger qu'on risquerait en se servant imprudemment, comme l'a fait Jordan ⁽¹⁾, de la notion « force » dans le développement de la Mécanique statistique quantique, car on passerait ainsi sur le problème central sans en tenir compte.

Quand on passe au cas de plus de deux x_i , les choses changent complètement. Même si les valeurs des $X_1, X_2, X_3, \dots$ sont uniques et bien déterminées en chaque point $(x_1, x_2, x_3, \dots)$, l'existence du τ n'est pas assurée. Dans ce cas, l'énoncé de Carathéodory devient un théorème physique, même dans le cadre de la Mécanique classique. Dans notre développement l'énoncé de Carathéodory est vérifié par le théorème d'unicité pour le cas de plusieurs ρ . Ce dernier théorème est basé sur la formule (49). Le passage de (47) à (49) est rendu possible grâce à la relation (48).

⁽¹⁾ [40].

CHAPITRE VII

RÉVERSIBILITÉ MÉCANIQUE

§ 1. — Réversibilité de la Mécanique ondulatoire à hamiltonien réel.

Avant de voir l'irréversibilité thermodynamique nous ferons mieux d'examiner la réversibilité de la Mécanique ondulatoire. Plaçons-nous d'abord dans le cas d'un hamiltonien réel.

Dans la Mécanique classique, deux états microscopiques, dont les coordonnées sont égales mais dont tous les moments conjugués sont opposés, doivent figurer à même titre sous un même état macroscopique ⁽¹⁾. De même, dans la Mécanique ondulatoire, il y a toujours dans un même état macroscopique deux états microscopiques conjugués Ψ et Ψ^* , qui évoluent exactement pareillement dans les deux différents sens du temps.

Supposons que Ψ soit développée suivant les fonctions φ_i : $\Psi = \sum_i a_i \varphi_i$. Alors Ψ^* est évidemment $\Psi^* = \sum_i a_i^* \varphi_i^*$. Si φ_i est une fonction propre d'un opérateur réel ⁽²⁾, φ_i^* aussi est une fonction propre correspondant à la même valeur propre. Tandis que si φ_i est une fonction propre d'un opérateur purement imaginaire, φ_i^* est une fonction propre correspondant à la même valeur propre changée de signe. Les états Ψ et Ψ^* sont donc tout à fait pareils

⁽¹⁾ Ce qui soulève au premier abord une difficulté pour le théorème H. Car si la quantité H diminue avec le temps pour un état, H doit augmenter pour l'état avec les moments opposés. Ceci consisterait en effet une difficulté s'il s'agissait de dH/dt , mais ce que le véritable théorème H veut dire est que $\Delta H/\Delta t \leq 0$, avec Δt fini. Voir [20].

⁽²⁾ Dans le cas des différentielles propres, il n'y aura rien d'essentiel à modifier dans le raisonnement qui va suivre.

devant la mesure avec un opérateur réel (énergie, position, etc. appartiennent en général à cette catégorie), mais devant la mesure avec un opérateur purement imaginaire (moment conjugué, etc.) ils ont une même probabilité pour deux valeurs égales et différentes de signe.

Soit :

$$H(r(t))\Psi(t) = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \quad (69)$$

alors :

$$H(r(t))\Psi^*(t) = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial(-t)} \Psi^*(t) \quad (70)$$

ce qui est un simple résultat mathématique de (69). Maintenant posons :

$$-t \equiv \theta, \quad \Psi^*(-\theta) \equiv \Phi(\theta)$$

alors (70) s'écrit :

$$H(r(-\theta))\Phi(\theta) = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \theta} \Phi(\theta) \quad (71)$$

Si on considère θ comme le temps, cette équation n'est autre que l'équation (69), mais pour le cas où on inverse le changement des paramètres au cours du temps. Dans ce cas la fonction d'onde Φ prend à l'instant τ comme valeur la complexe conjuguée de Ψ à l'instant $-\tau$. Donc si par le changement $r^{(1)} \rightarrow r^{(2)}$ un état $\varphi^{(1)}$ est transformé en $\varphi^{(2)}$, on peut transformer $\varphi^{(2)*}$ (qui appartient d'ailleurs au même état macroscopique que $\varphi^{(2)}$) en $\varphi^{(1)*}$, en renversant la voie de changement, c'est-à-dire en appliquant $r^{(2)} \rightarrow r^{(1)}$. Bien entendu au cours de ce dernier changement la valeur des r doit être exactement symétrique à celle du premier changement par rapport au temps.

Voilà la démonstration de la réversibilité complète de la Mécanique ondulatoire à hamiltonien réel.

§ 2. — Réversibilité de la Mécanique de Dirac.

Avant d'aborder la Mécanique ondulatoire à un hamiltonien non réel, nous allons voir ce qui se passe en Mécanique classique, quand il y a un champ magnétique. Au cas où il y a, plus généralement, une force qui ne fait pas de travail, comme la force centrifuge, le résultat doit être pareil.

Considérons le mouvement d'une particule électriquement chargée dans un champ électromagnétique $\vec{h}$, $\vec{H}$. La force exercée sur la particule est $\vec{f} = e\left(\vec{h} + \frac{1}{c}[\vec{v} \times \vec{H}]\right)$, $\vec{v}$ étant la vitesse de la particule, et e sa charge. Pour avoir la même force pour le mouvement inverse de la même particule, il est évident qu'il faut changer le signe du champ magnétique $\vec{H}$, car $\vec{v}$ change de signe. Nous allons discuter la question de plus près.

L'équation canonique relativiste d'une telle particule s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_x} \text{ etc.} \\ \frac{dp_x}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial x} \text{ etc.} \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

avec :
$$H = c \sqrt{m^2 c^2 + \sum \left(p_x - \frac{e A_x}{c} \right)^2} + eV \quad (73)$$

où la quantité de mouvement p_x est donnée par :

$$p_x = \frac{mv_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} + \frac{e A_x}{c} \text{ etc.} \quad (74)$$

Les vecteurs du champ se dérivent du potentiel ($\vec{A}$, V) de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \text{rot } \vec{A} \\ \vec{h} &= -\text{grad } V - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \end{aligned} \quad (75)$$

Il est maintenant clair que pour avoir la forme de l'équation (72) invariante pour le changement du signe du temps :

$$t' = -t \quad (76)$$

on n'a qu'à admettre que $\vec{p}$ change de signe :

$$\vec{p}' = -\vec{p} \quad (77)$$

ce qui entraîne, en raison de (74), le changement du signe de $\vec{A}$:

$$\vec{A}' = -\vec{A} \quad (78)$$

Avec le potentiel scalaire :

$$V' = V \quad (79)$$

l'hamiltonien reste inchangé :

$$H' = H \quad (80)$$

et par conséquent :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx'}{dt'} &= -\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{\partial H'}{\partial p'_x} \text{ etc.} \\ \frac{dp'_x}{dt'} &= \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial H'}{\partial x'} \text{ etc.} \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Des équations (78) et (79) résultent les relations :

$$\begin{aligned} \vec{H}' &= \text{rot } \vec{A}' = -\vec{H} \\ \vec{h}' &= -\text{grad } V' - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}'}{\partial t'} = \vec{h} \end{aligned} \quad (82)$$

ce qui a été prévu au commencement.

Il y a une autre considération à faire concernant le champ électromagnétique pour le mouvement inverse. C'est que le potentiel $\Phi(\vec{A}, V)$ doit être toujours un quadrivecteur de l'espace-temps et, de plus, satisfaire aux équations maxwelliennes, qui s'écrivent :

$$\text{div } \Phi = 0 \quad (\text{Condition de Lorentz}) \quad (83)$$

$$\square \Phi = 0 \quad (84)$$

Or précisément le potentiel Φ' donné par (78) (79) forme un quadrivecteur dans l'espace-temps ($x' = x$, $y'^0 = y$, $z' = z$, $ct' = -ct$) quand le potentiel original Φ est un quadrivecteur de l'espace-temps (x, y, z, ct) ⁽¹⁾, et il obéit aux équations (83) (84) à condition que Φ y satisfasse, car :

$$\begin{aligned} (\text{div } \Phi)' &= \frac{\partial A'_x}{\partial x'} + \frac{\partial A'_y}{\partial y'} + \frac{\partial A'_z}{\partial z'} + \frac{\partial V'}{\partial ct'} \\ &= -\frac{\partial A_x}{\partial x} - \frac{\partial A_y}{\partial y} - \frac{\partial A_z}{\partial z} + \frac{\partial V}{\partial (-t)} = -\text{div } \Phi = 0 \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} (\square \Phi)'_{x'} &= -(\square \Phi)_{x'} \\ (\square \Phi)'_{y'} &= (\square \Phi)_{y'} \\ (\square \Phi)'_{z'} &= (\square \Phi)_{z'} \\ (\square \Phi)'_{t'} &= (\square \Phi)_{t'} = 0. \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Car pour une transformation on a :

$$\frac{dx'_1}{dx'_2} = \frac{dx_1}{dx_2}, \quad \frac{dx'_1}{dy'_2} = \frac{dx_1}{dy_2}, \quad \frac{dx'_1}{dz'_2} = \frac{dx_1}{dz_2}, \quad \frac{dx'_1}{cdt'_2} = -\frac{dx_1}{cdt_2}, \text{ etc.}$$

Il est intéressant de remarquer que si, par exemple, on donnait $\Phi'(t') = \Phi'(-t) = \Phi(t)$, $\Phi'(t')$ ne serait plus un quadrivecteur ⁽¹⁾ et ne satisferait pas à l'équation (83).

Maintenant nous allons passer à la Mécanique de Dirac. L'équation de Dirac s'écrit :

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, \zeta; t) = H \Psi(x, y, z, \zeta; t) \quad (85)$$

avec :

$$H = - \left[eV + \sum_{i=1}^3 c\alpha_i P_i + \alpha_4 mc^2 \right] \quad (86)$$

P_i étant :

$$P_i = - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{eA_x}{c}, \text{ etc.} \quad (87)$$

et α_i des matrices de Dirac. La notation est celle du livre de M. L. de Broglie ⁽²⁾. L'équation conjuguée de (85) s'écrit :

$$- \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* = H^* \Psi^* \quad (88)$$

Supposons qu'au cours du temps $t = 0 \rightarrow t_1$, la fonction d'onde Ψ évolue, sous l'influence de $(\vec{A}(t), V(t))$, de $\Psi^{(1)}$ à $\Psi^{(2)}$.

Nous allons maintenant considérer un autre système, dont toutes les grandeurs seront marquées par une prime, et qui évoluera d'après l'équation de la même forme :

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi'(t) = H' \Psi'(t). \quad (89)$$

Nous supposons que l'on donne le potentiel de ce système de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \vec{A}'(-t) &= -\vec{A}(t) \\ V'(-t) &= V(t) \end{aligned} \quad (90)$$

où les fonctions $\vec{A}$ et V , sans prime, sont les fonctions des potentiels de l'équation (85). Alors d'après (87) :

$$P'_i(t) = -P_i(-t) \quad (91)$$

$P_i(t)$ étant les moments de l'équation (85).

⁽¹⁾ Voir la note ⁽¹⁾ de la page précédente.

⁽²⁾ [34].

Dans ces conditions l'hamiltonien de (89) devient :

$$H'(t) = - \left[eV(-t) - \sum_{i=1}^3 c\alpha_i P_i^*(-t) + \alpha_4 mc^2 \right] \quad (92)$$

Si l'on applique cet opérateur à une fonction quelconque :

$$f = \alpha_1 \alpha_3 g^* \quad (93)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} H'(t)f &= - \left[eV(-t) - \sum_{i=1}^3 c\alpha_i P_i^*(-t) + \alpha_4 mc^2 \right] \alpha_1 \alpha_3 g^* \\ &= - \alpha_1 \alpha_3 [eV(-t) + c\alpha_1 P_1^*(-t) - c\alpha_2 P_2^*(-t) + c\alpha_3 P_3^*(-t) + \alpha_4 mc^2] g^* \end{aligned} \quad (94)$$

Comme on a :

$$\alpha_1^* = \alpha_1, \quad -\alpha_2^* = \alpha_2, \quad \alpha_3^* = \alpha_3, \quad \alpha_4^* = \alpha_4, \quad \mathbf{1}^* = \mathbf{1}$$

(94) s'écrit :

$$H'(t)f = \alpha_1 \alpha_3 H^*(-t)g^* \quad (95)$$

où $H(t)$ sans prime est l'hamiltonien de l'équation (85).

L'équation (89) devient donc, en posant : $\Psi'(t) = \alpha_1 \alpha_3 \Phi^*(t)$:

$$\alpha_1 \alpha_3 \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Phi^*(t) \right) = H'(t) \alpha_1 \alpha_3 \Phi^*(t) = \alpha_1 \alpha_3 H^*(-t) \Phi^*(t)$$

On peut écrire cette équation, avec $t = -\theta$:

$$H^*(\theta) \Phi^*(-\theta) = - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \theta} \Phi^*(-\theta) \quad (96)$$

En comparant avec (88), on trouve que l'on peut satisfaire l'équation (96) par la fonction :

$$\Phi^*(-\theta) = \Psi^*(\theta)$$

c'est-à-dire :

$$\Psi'(t) = \alpha_1 \alpha_3 \Psi^*(-t) \quad (97)$$

où $\Psi(t)$ est la solution de (85).

De là on conclut que si la fonction d'onde $\Psi(t)$ évolue d'après (83) de $\Psi^{(1)}$ à $\Psi^{(2)}$ pendant l'intervalle $t = 0 \rightarrow t_1$, la fonction d'onde obéissant à (89) évoluera pendant l'intervalle $t = -t_1 \rightarrow 0$ de :

$$\Psi'^{(1)} = \alpha_1 \alpha_3 \Psi^{(2)*}$$

à :

$$\Psi^{(2)} = \alpha_1 \alpha_3 \Psi^{(1)*} \quad (98)$$

à condition de renverser symétriquement la voie du changement des $\vec{A}$, V et de changer le signe de $\vec{A}$.

Il nous reste maintenant à examiner la différence entre une fonction d'onde g et :

$$f = \alpha_1 \alpha_3 g^* \quad (99)$$

La relation (99) est équivalente à :

$$\begin{aligned} f(1) &= -g^*(2), & f(2) &= +g^*(1) \\ f(3) &= -g^*(4), & f(4) &= +g^*(3) \end{aligned}$$

D'abord il est facile de voir que ces deux fonctions ont une même probabilité pour une même valeur d'énergie. En effet, développons g suivant les fonctions propres de l'équation :

$$H(\vec{A}, V)\psi_i = E_i\psi_i \quad (100)$$

$$g = \sum_i a_i \psi_i \quad (101)$$

L'équation conjuguée de (100) s'écrit :

$$H^*(\vec{A}, V)\psi_i^* = E_i^*\psi_i^* = E_i\psi_i^* \quad (102)$$

Or nous venons de voir que (voir (95) et (90)) :

$$\alpha_1 \alpha_3 H^*(\vec{A}, V) = H(-\vec{A}, V) \alpha_1 \alpha_3 \quad (103)$$

donc il résulte de (102) que :

$$H(-\vec{A}, V)(\alpha_1 \alpha_3 \psi_i^*) = E_i(\alpha_1 \alpha_3 \psi_i^*) \quad (104)$$

C'est-à-dire que les fonctions $\alpha_1 \alpha_3 \psi_i^*$ sont les fonctions propres de $H(-\vec{A}, V)$ correspondant aux valeurs propres E_i .

L'expression de f (99) permet, en raison de (101), d'écrire :

$$f = \alpha_1 \alpha_3 \sum_i a_i^* \psi_i^* = \sum_i a_i^* (\alpha_1 \alpha_3 \psi_i^*)$$

On voit donc maintenant que la mesure de $H(\vec{A}, V)$ pour g et la mesure de $H(-\vec{A}, V)$ pour f donnent exactement le même résultat représenté par les probabilités $|a_i^2|$ $i = 1, 2, 3, \dots$

Il est ensuite facile de voir que les deux fonctions f et g^* (avec

étoile) se comportent d'une façon exactement pareille devant les mesures dont l'opérateur ne contient pas α . Désignons un tel opérateur par A. Alors la densité spatiale de la valeur moyenne de A pour la fonction d'onde f s'exprimera par :

$$\int f^* A f d\zeta$$

qui signifie :

$$\sum_{\xi, \zeta}^4 f^*(\xi) A(\xi, \zeta) f(\zeta) \quad (105)$$

où ξ et ζ sont des indices de Dirac. Comme A ne contient pas α , il est nécessairement la matrice unité multipliée par des opérateurs indépendants des indices de Dirac. Donc la densité en question devient :

$$\sum_{\xi=1}^4 f^*(\xi) A f(\xi)$$

qui est, en raison de (99), égale à :

$$\begin{aligned} &= \sum_{\xi=1}^4 (\alpha_1^* \alpha_3 g)(\xi) A(\alpha_1 \alpha_3 g^*)(\xi) \\ &= (-g(2))A(-g^*(2)) + g(1)Ag^*(1) + (-g(4))A(-g^*(4)) + \\ &\quad + g(3)Ag^*(3) \\ &= \sum_{\xi=1}^4 g(\xi)Ag^*(\xi) \end{aligned}$$

qui n'est autre que la densité spatiale de la valeur moyenne de A pour g^* , ce que nous avons voulu démontrer.

Maintenant, quelle est la différence entre g et g^* devant la mesure A qui n'intéresse pas les indices de Dirac? A cette question, ce qui a été dit au paragraphe précédent est évidemment applicable sans modification. Par conséquent, on peut conclure que f et g ont la même probabilité de donner une même valeur propre d'un opérateur réel (comme les coordonnées spatiales $x \times$ etc.) et qu'elles ont la même probabilité de donner deux valeurs propres égales et opposées l'une à l'autre d'un opérateur purement imaginaire (comme les moments ordinaires $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ etc.). Donc f (ou $\Psi(t)$) et g (ou $\Psi(-t)$) correspondent

bien à deux corpuscules qui ont la même position et les vitesses égales et opposées. On comprend bien ainsi que (98) est exactement la transposition de la réversibilité de la Mécanique classique.

Nous allons maintenant envisager les opérateurs internes, c'est-à-dire les 16 opérateurs de Dirac. Désignons chacun des 16 opérateurs par β et $\alpha_1 \alpha_3$ par γ . Les β sont hermitiques mais γ est anti-hermitique, car α_1 et α_3 sont hermitiques et anticommulent l'un avec l'autre. De plus γ est réel : $\gamma^* = \gamma$.

Alors la densité de la valeur moyenne de β pour f est donnée par :

$$\begin{aligned} & \sum_{\xi \zeta} f^*(\xi) \beta(\xi, \zeta) f(\zeta) \\ &= \sum_{\xi \eta \zeta \mu} (\gamma(\xi, \eta) g(\eta)) \beta(\xi, \zeta) (\gamma(\zeta, \mu) g^*(\mu)) \end{aligned}$$

qui est, à cause de l'hermiticité de β et de l'antisymétrie de γ , égale à :

$$= - \sum_{\xi \eta \zeta \mu} g^*(\mu) \gamma(\mu, \zeta) \beta^*(\zeta, \xi) \gamma(\xi, \eta) g(\eta)$$

En posant $\beta' = - \gamma \beta^* \gamma$, on peut écrire :

$$= \sum_{\mu \eta} g^*(\mu) \beta'(\mu, \eta) g(\eta)$$

qui n'est autre que la densité de la valeur moyenne de la grandeur β' pour la fonction d'onde g . Maintenant si γ commute avec β^* , on a :

$$\beta' = -(\gamma \gamma \beta^*)$$

et si γ anticommute avec β^* on a :

$$\beta' = +(\gamma \gamma \beta^*)$$

Une simple considération nous permet de remplacer la commutabilité et l'anticommutabilité de γ avec β^* par celles de γ avec β .

En désignant par α , la quantité qui est égale à $+1$ quand γ et β commute, et à -1 quand γ et β anticommute, on peut écrire :

$$\beta' = -\alpha \gamma^2 \beta^*$$

Comme $\gamma^2 = \alpha_1 \alpha_3 \alpha_1 \alpha_3 = -1$, on a :

$$\beta' = a\beta^*$$

Or les termes de β sont tous réels ou tous imaginaires. En désignant par b la quantité qui est égale à $+1$ dans le premier cas et à -1 dans le second cas, on peut écrire :

$$\beta' = ab\beta$$

On peut dire alors que si $ab = 1$, la fonction $f = \gamma g^*$ a la même densité de valeur moyenne que g , et que si $ab = -1$, elle a la densité de valeur moyenne égale et opposée à celle de g .

Il faut examiner la valeur de ab pour les 16 opérateurs de Dirac. Comme le procédé est simple, nous donnerons immédiatement le résultat :

$ab = 1$ pour	α_4	masse propre	
	1	charge électrique	
	$i\alpha_1\alpha_4$	}	moment électrique
	$i\alpha_3\alpha_4$		
	$i\alpha_3\alpha_4$		
	$i\alpha_1\alpha_2\alpha_3$		?
	$\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$		?
$ab = -1$ pour	α_1		
	α_2	}	courant électrique
	α_3		
	α_3		
	$i\alpha_2\alpha_3\alpha_4$	}	moment magnétique
	$i\alpha_3\alpha_1\alpha_4$		
	$i\alpha_1\alpha_2\alpha_4$		
	$i\alpha_2\alpha_3$	}	spin
	$i\alpha_3\alpha_1$		
	$i\alpha_1\alpha_2$		

Bref, f et g ont les mêmes valeurs de masse, de charge et de moment électrique, et des valeurs égales et opposées de moment magnétique, de spin et de courant électrique. Ces résultats sont assez singuliers à premier abord mais ils se prêtent à une interprétation physique intéressante.

D'abord il est nécessaire que la masse et la charge soient égales pour les deux fonctions, parce que ces deux fonctions repré-

sentent deux mouvements différents de la même particule (masse et charge).

Pour que les deux mouvements soient inverses l'un de l'autre, il faut que la direction relative du moment magnétique de la particule par rapport au champ magnétique extérieur soit la même pour les deux mouvements, parce qu'il y a une interaction entre le moment magnétique et le champ magnétique extérieur. Comme celui-ci est donné égal et opposé dans les deux cas, il faut que le moment magnétique aussi soit opposé pour les deux fonctions (moment magnétique).

Comme il s'agit de la même particule dans les deux cas, il faut que le spin change de signe avec le moment magnétique (spin).

Quant au moment électrique, il est le résultat du déplacement d'un dipôle magnétique. Comme le moment magnétique et le déplacement sont tous les deux renversés, on peut dire après une considération simple que le moment électrique doit rester inchangé. Ce qui d'ailleurs conserve la direction relative du moment électrique par rapport au champ électrique extérieur (moment électrique).

Enfin le courant électrique est le résultat du mouvement de la charge électrique. Comme la charge reste la même et que le mouvement est renversé, il est évident que le courant change de signe. On trouve naturellement la contre-partie de ce dernier résultat, aussi, en Mécanique classique (courant électrique).

Il est intéressant de remarquer que tous ces changements de signe se font de manière à maintenir la nature tensorielle des grandeurs, ce qui est d'ailleurs évident parce que $(\alpha_1 \alpha_3 g^*)$ est une solution de l'équation de Dirac. Par exemple la densité du moment (magnétique $\mu_{yz}, \mu_{zx}, \mu_{xy}$) et la densité du moment électrique ($\mu_{xt}, \mu_{yt}, \mu_{zt}$) forment un tenseur antisymétrique du second rang. Donc les six quantités ($\mu_{yz}, \mu_{zx}, \mu_{xy}, -\mu_{xt}, -\mu_{yt}, -\mu_{zt}$) doivent former un tenseur antisymétrique du second rang dans l'espace temps, avec le temps changé de signe.

Jusqu'ici nous avons considéré un seul corpuscule obéissant à l'équation de Dirac. Quand il y a plusieurs corpuscules, le champ électromagnétique, qui s'exerce sur un corpuscule, est en partie dû aux autres corpuscules. Le champ électrique sera créé par la charge et par le moment électrique des corpuscules, tandis que le

champ magnétique sera créé par le courant électrique et par le moment magnétique.

Or, précisément, nous venons de voir que la charge électrique et le moment électrique restent les mêmes pour le mouvement inverse, ce qui a comme résultat que le champ électrique créé par les corpuscules est le même pour les deux mouvements. D'autre part nous venons d'apprendre que le courant électrique et le moment magnétique changent de signe, ce qui entraîne le changement de signe du champ magnétique créé par les corpuscules pour le mouvement inverse. Ces deux faits sont précisément en accord avec la condition (75) posée au commencement pour obtenir le mouvement inverse. C'est-à-dire que la condition (75) est automatiquement remplie, quand plusieurs corpuscules, qui s'influencent entre eux, font tous le mouvement inverse.

A la fin, d'après la théorie de M. de Broglie, le photon est la combinaison d'un neutrino et de son anticorpuscule, antineutrino, obéissant à l'équation de Dirac ⁽¹⁾. Donc nous pouvons inclure la radiation dans le domaine d'application de notre démonstration de réversibilité. Ainsi nous arrivons à la réversibilité mécanique totale de l'Univers. Il sera presque inutile d'ajouter que la théorie classique de la radiation qui revient aux équations de Maxwell est complètement réversible.

(¹) [43].

CHAPITRE VIII

CHANGEMENT ADIABATIQUE NON STATIQUE

§ 1. — Généralités sur le changement non adiabatique-quasistatique ⁽¹⁾.

Dans les chapitres V et VI nous nous sommes bornés au changement adiabatique-quasistatique. Nous allons dans ce paragraphe jeter un coup d'œil sur le changement plus général.

Prenons comme état initial l'ensemble $G^{(1)}$, qui représente un état thermodynamique et qui est formé d'une série d'états microscopiques (normés et orthogonaux) $\alpha_1^{(1)}, \alpha_2^{(1)}, \alpha_3^{(1)}, \dots \alpha_s^{(1)}$. Nous allons faire subir un changement non adiabatique-quasistatique des paramètres r à cet ensemble. Les r correspondent aux $\rho + r$ dans (38). La fonction d'onde change avec le temps d'après :

$$H(p, q, r(t))\psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (106)$$

Nous allons désigner par $\varphi_i(t)$ la fonction d'onde qui évolue d'après (106) en partant à l'instant initial $t = 0$ d'une des fonctions propres $\Psi_i(0)$ de l'équation :

$$H(p, q, r(0))\Psi_i(0) = E_i(0)\Psi_i(0) \quad (107)$$

c'est-à-dire que :

$$\varphi_i(0) = \Psi_i(0) \quad (108)$$

Mais dans ce cas où le changement des r n'est plus infiniment lent, $\varphi_i(t)$ ne coïncide pas avec $\Psi_i(t)$, solution de l'équation :

$$H(p, q, r(t))\Psi_i(t) = E_i(t)\Psi_i(t) \quad (109)$$

⁽¹⁾ Voir, par exemple, [73] p. 249, et [39].

Ceci constitue le caractère essentiel qui différencie ce cas du cas de changement adiabatique-quasistatique.

Si nous désignons par $\alpha_i(t)$ les fonctions d'onde qui évoluent à partir des $\alpha_i^{(1)}$ d'après (106), on peut démontrer que les $\alpha_i(t)$ sont à chaque instant des fonctions normées et orthogonales.

Nous allons montrer que les $(\alpha_i(t), \alpha_j(t))$ sont égales à 0 pour $i \neq j$ et égales à 1 pour $i = j$. A l'instant $t = 0$ ceci est réalisé à cause de la définition des $\alpha_i^{(1)}$. Alors on n'a qu'à vérifier que :

$$\frac{d}{dt}(\alpha_i, \alpha_j) = \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial t}, \alpha_j \right) + \left(\alpha_i, \frac{\partial \alpha_j}{\partial t} \right)$$

est toujours nul. En considération de (106), on peut remplacer $\frac{\partial \alpha_i}{\partial t}$ et $\frac{\partial \alpha_j}{\partial t}$ par :

$$-\frac{2\pi i}{h} H^* \alpha_i^* \quad \text{et} \quad \frac{2\pi i}{h} H \alpha_j.$$

Donc :

$$\frac{d}{dt}(\alpha_i, \alpha_j) = \frac{2\pi i}{h} \left\{ (\alpha_i, H \alpha_j) - (H \alpha_i, \alpha_j) \right\} \quad (110)$$

qui est, à cause de l'hermiticité de H , nulle. Q. E. D.

On voit donc que la multiplicité à s_i dimensions correspondant à $G^{(1)}$ est transformée en une multiplicité à s_i dimensions par ce changement. Cette démonstration est naturellement valable aussi pour le cas de changement adiabatique-quasistatique.

§ 2. — Propriété caractéristique du changement non adiabatique-quasistatique.

Nous verrons maintenant une propriété essentiellement caractéristique du changement non adiabatique-quasistatique.

Reprenons l'équation (106) et faisons subir au système un changement non adiabatique-quasistatique cyclique des $r : r^{(1)} \rightarrow r^{(1)}$. En prenant comme état initial un ensemble $G^{(1)}$, on se pose la question : Après le changement cyclique, le système revient-il à $G^{(1)}$? Or précisément la théorie montre que l'ensemble revient à $G^{(1)}$ quand le changement est suffisamment lent (rigoureusement seulement quand il est infiniment lent). Par conséquent, l'ensem-

ble, après le cycle, ne retombe pas en général sur $G^{(1)}$, s'il y a, en route, un changement non adiabatique-quasistatique.

D'où on peut conclure que si on ne se donne que les valeurs initiales $r^{(1)}$ et les valeurs finales $r^{(2)}$, on ne sait quel ensemble $G^{(2)}$ on aura après le changement. Car en appliquant un cycle $r^{(2)} \rightarrow r^{(2)}$ à un $G^{(2)}$ on peut obtenir un autre $G^{(2)}$. La différence essentielle entre le changement adiabatique-quasistatique et le changement non adiabatique-quasistatique réside donc en ceci, que dans ce dernier cas la correspondance $r^{(1)} \rightarrow r^{(2)}$ dépend toujours de la voie intermédiaire.

Si on détermine la voie intermédiaire, en se donnant $r(t)$, la correspondance est bien biunivoque et bicontinue, mais si on ne spécifie pas la voie, la correspondance n'a plus ces propriétés. Donc bien qu'un changement quelconque garde le nombre de dimensions de multiplicité, cette invariance ne veut rien dire concernant la correspondance entre $r^{(1)}$ et $r^{(2)}$.

Dans le cas adiabatique non statique, on peut remplacer r par σ .

§ 3. — Variation du nombre de dimensions pour la correspondance adiabatique non statique.

Nous ne considérons dans ce paragraphe que le changement adiabatique. Il est possible, en général, comme on vient de le voir, qu'en partant d'un $G^{(1)}$ on puisse arriver, par deux voies adiabatiques non statiques différentes, $(\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)})'$ et $(\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)})''$, à deux ensembles différents $G^{(2)'}$ et $G^{(2)''}$. Si $(\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)})'$ et $(\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)})''$ sont possibles dans le sens du critérium thermodynamique, chacun des $G^{(2)'}$ et $G^{(2)''}$ est indivisible thermodynamiquement.

Il est alors possible que ces deux $G^{(2)'}$ et $G^{(2)''}$ présentent deux énergies macroscopiques différentes mais il est aussi possible qu'ils présentent une même valeur d'énergie macroscopique. Dans ce dernier cas $G^{(2)'}$ et $G^{(2)''}$ forment apparemment un seul état thermodynamique, que nous nommons $G^{(2)}$. Car ils présentent tous les deux la même valeur des ρ et de U . Mais on n'est point assuré que la multiplicité hilbertienne correspondant à chacun d'eux soit identique. Donc la multiplicité correspondant à $G^{(2)}$, $R^{(2)}$, qui doit être la superposition de $R^{(2)'}$ et $R^{(2)''}$, est en général plus grande que chacune de celles-ci.

Le nombre de dimensions de $R^{(2)'}$ ou de $R^{(2)''}$ étant égal à celui de $R^{(1)}$, on peut donc écrire pour le nombre de dimensions :

$$R^{(2)} \geq R^{(2)'} \text{ (ou } R^{(2)''}) = R^{(1)} \quad (111)$$

C'est dire que dans ce cas la correspondance $(1) \rightarrow (2)$, si elle est possible, ne conserve pas le nombre de dimensions de multiplicité, mais elle est capable de l'augmenter. Notons que nous employons dans cette dernière phrase le mot correspondance $(1) \rightarrow (2)$ dans le sens de correspondance $(1) \rightarrow (2)$ entre deux états thermodynamiques, mais non pas dans le sens de correspondance $(1) \rightarrow (2)$ entre deux valeurs des ρ , $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$.

§ 4. — Changement adiabatique non statique et critérium thermodynamique. Irréversibilité.

Nous allons maintenant appliquer un changement $(\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)})'$, qui est l'inverse du changement $(\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)})'$ dans le sens du mot donné au chapitre précédent, à l'ensemble $G^{(2)/*}$, qui est l'ensemble des états conjugués des états de l'ensemble $G^{(2)'}$. Dans le cas de Dirac nous n'avons qu'à entendre par état conjugué l'état représenté par la fonction d'onde conjuguée sur laquelle est opéré l'opérateur $\alpha_1 \alpha_3$. D'après le chapitre précédent nous obtenons par ce changement $G^{(1)*}$. $G^{(1)*}$ doit être identique à $G^{(1)}$, car $G^{(1)}$ étant un état thermodynamique, doit contenir les états conjugués les uns des autres, et que par conséquent il doit être conjugué de lui-même.

$G^{(2)/*}$ doit présenter le même résultat que $G^{(2)'}$, pour toutes les mesures thermodynamiques, donc $G^{(2)/*}$ et $G^{(2)'}$ appartiennent à un seul état thermodynamique.

Il s'ensuit que si le changement $(\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)})'$ est possible devant le critérium thermodynamique, en même temps que $G^{(2)/*}$, $G^{(2)'}$ aussi devra devenir $G^{(1)}$. Non seulement cela, mais, comme l'ensemble $G^{(2)}$, qui est la superposition de tous les $G^{(2)'}$, $G^{(2)''}$, $G^{(2)'''} \dots$, est un état thermodynamique, $G^{(2)}$ aussi devra devenir $G^{(1)}$ par $(\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)})'$. Ceci est le résultat de la supposition que $(\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)})'$ soit possible devant le critérium. Si $G^{(2)}$ est plus grand que $G^{(1)}$, ce résultat entraîne que la multiplicité $R^{(2)}$ se transforme par le changement $(\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)})'$ en une multiplicité dont le nombre de

dimensions est plus petit que celui de $R^{(2)}$, ce qui ne peut pas être le cas à cause de la conservation de dimensions d'un changement dont la voie est bien déterminée (§ 1 de ce chapitre). Par conséquent, dans le cas où $G^{(2)}$ est plus grand que $G^{(1)}$, ce qui est d'ailleurs le cas pour le changement non statique, $(\rho^{(2)} \rightarrow \rho^{(1)})'$ est impossible devant le critérium thermodynamique, alors que $(\rho^{(1)} \rightarrow \rho^{(2)})'$ est possible.

Voilà l'irréversibilité engendrée par le critérium thermodynamique.

CHAPITRE IX

LA CROISSANCE DE L'ENTROPIE D'UN SYSTÈME ADIABATIQUEMENT ISOLÉ. DEUXIÈME PARTIE DU DEUXIÈME THÉORÈME DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 1. — Position du problème..

L'existence de l'entropie étant une fois établie, il est facile d'en déduire les quatre théorèmes suivants, qui sont simultanément valables pour le processus quasistatique. Le raisonnement qui y amène est d'ordre purement logique et expliqué clairement par Ehrenfest et Afanassjewa (1). Ces théorèmes se rapportent aux processus cycliques.

(A) La chaleur ne peut se transformer en travail, sans que simultanément une quantité correspondante de chaleur soit transportée d'un corps plus chaud à un corps plus froid.

(B) La chaleur ne peut se transporter d'un corps plus froid à un corps plus chaud, sans que simultanément une quantité correspondante de travail soit transformée en chaleur.

(C) Le travail ne peut se transformer en chaleur sans que simultanément une quantité correspondante de chaleur soit transportée d'un corps plus froid à un corps plus chaud.

(D) La chaleur ne peut se transporter d'un corps plus chaud à un corps plus froid, sans que simultanément une quantité correspondante de chaleur soit transformée en travail.

Ces quatre propositions sont également valables tant que l'on se borne au processus quasistatique.

(1) Voir [4] [5] [6].

La deuxième partie du deuxième théorème veut dire que pour tous les processus, y compris les processus non adiabatique-quasistatique, deux seulement d'entre les quatre, notamment les deux premiers, restent valables.

Ehrenfest et Afanassjewa ont montré que quand, et seulement quand on peut affirmer que le processus non statique est irréversible, les deux premiers (ou les deux derniers) restent valables, et les deux autres ne le sont plus. Il dépend du sens du processus non statique, si l'on doit choisir les deux premiers ou les deux derniers.

L'énoncé donné par Carathéodory pour cette partie du théorème dit que :

Dans les voisinages arbitrairement petits d'un point $(U, \rho)_1$ il y a toujours un autre point $(U, \rho)_2$ qu'on ne peut pas atteindre à partir du premier point par un processus adiabatique même non statique.

On peut aisément démontrer que (A), (B) ⁽¹⁾ et cet énoncé de Carathéodory équivalent au théorème suivant ⁽²⁾ :

Un système adiabatiquement isolé ne diminue (ou n'augmente) jamais son entropie.

§ 2. — Notre énoncé de la deuxième partie du deuxième théorème.

Voici notre énoncé pour la deuxième partie du deuxième théorème :

Un système adiabatiquement isolé ne peut faire que des changements obéissant au critérium thermodynamique.

Puisqu'un changement adiabatique conserve le nombre de dimensions d'un ensemble (§ 1, Chap. VIII), l'état thermodynamique à s dimensions ne peut se transformer en état à moins de s dimensions, à moins qu'il se divise en plusieurs états en violant le critérium. Un changement obéissant au critérium thermodynamique n'est donc autre qu'un changement accompagné de l'augmentation ou du maintien de la valeur de l'entropie. Nous voyons

⁽¹⁾ Pour la légère différence entre (A) et (B), voir [4].

⁽²⁾ Voir, par exemple, [3] [6].

ainsi cet énoncé équivaut au théorème qu'un système adiabatique isolé ne peut pas diminuer son entropie $\sigma(s)$.

Le théorème de l'existence d'entropie veut dire, dans le langage géométrique, que dans l'espace thermodynamique à m dimensions l'ensemble S forme une multiplicité à $(m - 1)$ dimensions. Sur S l'entropie garde une valeur constante σ . Donc dans les voisinages arbitrairement petits à m dimensions d'un point de S , il y a toujours un point ayant une entropie supérieure à σ et un point ayant une entropie inférieure à σ , à moins que S ne soit hypersurface d'un extrémum de σ . Par conséquent, si le changement adiabatique ne peut jamais diminuer l'entropie, il y a toujours, dans les voisinages arbitrairement petits d'un point de l'espace thermodynamique, un point que le changement adiabatique même non statique ne peut atteindre à partir du premier point. Nous voyons ainsi que notre énoncé est équivalent à l'énoncé de Carathéodory.

§ 3. — Possibilité microscopique et impossibilité thermodynamique.

Décroissance de l'entropie d'un système.

(1) Nous avons vu que l'impossibilité de décroissance de l'entropie d'un système adiabatiquement isolé est, en admettant le critérium thermodynamique, déduite du théorème du paragraphe 1 du chapitre précédent. Si $s^{(1)} > s^{(2)}$, il est impossible de transformer adiabatiquement l'ensemble $G^{(1)}$ en l'ensemble $G^{(2)}$, alors qu'il est possible, au point de vue mécanique, de transformer adiabatiquement une fonction appartenant à $G^{(1)}$ en une fonction appartenant à $G^{(2)}$, à cause de la réversibilité mécanique. Par conséquent, si nous disons qu'il est impossible de changer toute fonction appartenant à $G^{(1)}$ en une fonction appartenant à $G^{(2)}$, ce sera une limitation de la possibilité mécanique. Nous voyons donc que cette impossibilité est d'une nature différente de la nature mécanique et qu'il faut lui attribuer un sens statistique.

(2) On peut se demander pourquoi le même théorème de l'accroissance d'entropie ne s'applique pas à un système quelconque qui n'est pas adiabatiquement isolé. Nous pouvons répondre et dire que, dans ce cas général, on ne peut pas rigoureusement

séparer l'hamiltonien du système considéré de celui du système extérieur, comme on l'a fait au § 1 du chapitre précédent. D'autre part précisément pour la même raison nous avons fait dans le chapitre IV cette réserve que le critérium thermodynamique ne s'applique qu'à un changement adiabatique.

CHAPITRE X

GÉNÉRALISATION DE LA DÉFINITION DE L'ENTROPIE.

DÉMONSTRATION DU THÉOREME H DANS NOTRE LANGAGE

§ 1. — Critique de notre première définition de l'entropie.

Soit un groupe d'états microscopiques $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_s$ qui ne sont pas discernables l'un de l'autre par le moyen thermodynamique. Alors l'ensemble de tous ces états :

$$G = \sum_{i=1}^s \frac{1}{s} P[\alpha_i] \quad (112)$$

correspond à un état thermodynamique et nous avons donné comme son entropie l'expression :

$$\sigma(\text{trace } Z) = \sigma(s) \quad (113)$$

où :

$$Z = \sum_i P[\alpha_i]$$

$$\frac{d\sigma(s)}{ds} > 0.$$

Il faut maintenant rappeler la raison pour laquelle nous avons employé le même poids relatif pour former l'ensemble G avec $P[\alpha_i]$. Voici pourquoi. Notre mesure était bornée à un certain nombre de mesures thermodynamiques, qui constituaient ce que la Thermodynamique appelle les variables d'état, à savoir pression, volume, ... etc... Dans cette limite nous ignorions complète-

ment dans lequel des α_i le système se trouvait. L'égalité des poids relatifs des α_i se basait sur cette ignorance. Chaque α_i est une unité élémentaire qui ne peut pas se diviser par la mesure théoriquement la plus précise, c'est-à-dire la mesure microscopique. Avec une augmentation du nombre de mesures nous aurions une connaissance plus précise que celle sur laquelle est formée (112).

Nous savons en Thermodynamique classique qu'un système en évolution, c'est-à-dire dans un état non stationnaire, ne figure pas dans l'espace thermodynamique, parce qu'un tel système nécessite plus de variables pour se définir qu'un système en état stationnaire.

Conformément à ces circonstances, nous allons nous préparer pour envisager un ensemble qui ne forme pas un état thermodynamique. En Thermodynamique il ne s'agit toujours que de l'entropie d'un état thermodynamique. Donc il nous suffisait jusqu'ici de donner la définition de l'entropie d'un ensemble de la forme (112).

§ 2. — Généralisation de la définition de l'entropie.

Considérons un très grand nombre N de systèmes identiques, et supposons que n_1 parmi N soient dans l'état φ_1 , n_2 dans φ_2 , et ainsi de suite. Tous ces n_i aussi sont supposés très grands.

N se partagent en s états :

$$N = n_1 + n_2 + \dots + n_s. \quad (114)$$

Posons :

$$\frac{n_i}{N} = \gamma_i \quad (115)$$

alors (114) s'écrit :

$$\sum_{i=1}^s \gamma_i = 1. \quad (116)$$

Notre ensemble est alors représenté par l'expression (voir la formule (12)) :

$$G = \sum_{i=1}^s \gamma_i P[\varphi_i] \quad (117)$$

Dans ces conditions, nous demandons combien de manières sont possibles, pour réaliser cette distribution caractérisée par $n_i (i = 1, 2, \dots s)$. Tous ces N systèmes sont discernables, car ils ne coexistent pas dans le même espace temps, mais ne forment un ensemble que dans notre imagination. Par suite le nombre demandé est :

$$Y = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_s!} \quad (118)$$

Maintenant nous appelons entropie de l'ensemble G la quantité :

$$\sigma = \frac{k}{N} \log Y = \frac{k}{N} \log \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_s!} \quad (119)$$

k étant une constante de dimension ⁽¹⁾. Nous la supposons égale à l'unité.

Tous les N , n_i étant très grands, on a, à l'aide de la formule de Stirling :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{N} \left(N \log N - N - \sum_{i=1}^s \{ n_i \log n_i - n_i \} \right) \\ &= - \sum_{i=1}^s \gamma_i \log \gamma_i \end{aligned} \quad (120)$$

Faisons attention que σ est l'entropie de l'ensemble G et non pas l'entropie possédée par N systèmes. L'ensemble G est l'expression mathématique de notre connaissance représentée par γ_i (115), abstraction faite du nombre N .

Dans le cas où nous avons :

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_s = \frac{1}{s}$$

et où $\varphi_1, \varphi_2, \dots \varphi_s$ forment un groupe minimal de la mesure thermodynamique, nous retombons sur la formule (113) :

$$\sigma = - \sum \frac{1}{s} \log \frac{1}{s} = \log s \quad (121)$$

avec :

$$\frac{d\sigma}{ds} = \frac{1}{s} > 0.$$

⁽¹⁾ Constante de Boltzmann.

Il faut bien remarquer que dans les chapitres précédents, l'entropie d'un ensemble était l'entropie de l'état thermodynamique auquel cet ensemble appartenait, tandis que désormais l'entropie d'un ensemble sera l'entropie définie par (120) relativement à l'ensemble même.

§ 3. — Le théorème H et le théorème ergodique classique ⁽¹⁾.

Dans le langage aléatoire, le mot « certain » est traduit par « extrêmement probable » et « impossible » par « peu probable ». Ainsi le théorème de l'accroissement de l'entropie d'un système adiabatiquement isolé se traduit, par théorème, de la supériorité de la probabilité de l'accroissement de l'entropie à celle de la diminution.

En raison de la réversibilité complète de la Mécanique, soit classique soit nouvelle, il ne faut pas croire qu'il y ait un sens privilégié dans le cours du temps mais que pour les deux sens on peut affirmer la même chose. Pour comprendre ceci nous allons rappeler la voie qu'on suivait dans la Mécanique classique.

I. — Théorème ergodique. L'ensemble dans le temps d'un système (c'est-à-dire l'ensemble de tous les états parcourus par un système) peut être remplacé par l'ensemble microcanonique des systèmes dont l'énergie est égale à celle du système considéré (On y comprend la proportionnalité du temps passé dans un domaine et de son volume).

II. — Dans l'ensemble microcanonique, les états correspondant à la répartition maxwell-boltzmannienne sont incomparablement plus nombreux que tous les autres états.

III. — Les états correspondant à la répartition M. B. montrent le maximum d'entropie.

IV. — Il est extrêmement probable qu'un système arbitrairement pris se trouve dans les étoiles M. B.

V. — Si un certain système se trouve en état autre que M. B., il est extrêmement probable qu'il revient dans les étoiles M. B. en peu de temps. Ceci est vrai pour les deux sens du temps.

(¹) Voir surtout [20].

VI. — Si un certain système n'est pas dans les étoiles M. B., il est donc extrêmement probable que son entropie augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur de la répartition M. B.

Ce qui est essentiel dans ce développement est le théorème ergodique. Si ce théorème est démontré, toute la déduction s'ensuit sans difficulté.

Si on applique le théorème ergodique à la quantité entropie, on obtient tout de suite le théorème H suivant :

« L'entropie d'un système quelconque tend, au cours du temps, vers la valeur de l'entropie de l'ensemble microcanonique, qui est sensiblement égale à celle des étoiles M. B. ».

Ceci est vrai dans les deux sens du temps. Si, au contraire, le système se trouve à l'instant initial dans les étoiles M. B., il n'y a que la possibilité (bien qu'extrêmement peu probable) de la diminution de l'entropie. Ceci aussi est vrai dans les deux sens du temps.

On trouve une critique rigoureuse et pénétrante de ces questions dans le livre de P. et T. Ehrenfest ⁽¹⁾.

§ 4. — L'ensemble microcanonique.

Si l'on veut reconstituer le théorème H dans notre langage, il faut montrer qu'un ensemble quelconque, dont l'énergie macroscopique est U_i , tend avec le temps vers l'ensemble microcanonique correspondant à U_i .

Définissons ce que nous voulons appeler l'ensemble microcanonique. Soient $\alpha_{1i}, \alpha_{2i}, \dots, \alpha_{s_i i}$ les fonctions propres des opérateurs macroscopiques, qui ont comme énergie macroscopique U_i . Alors l'ensemble microcanonique est :

$$G_{Mi} = \frac{1}{s_i} Z_{Mi} = \frac{1}{s_i} \sum_{k=1}^{s_i} P[\alpha_{ki}] \quad (122)$$

D'après ce qu'on a vu au § 1, chapitre VI, G_{Mi} peut aussi s'écrire :

$$G_{Mi} = \frac{1}{s_i} Z_{Mi} = \frac{1}{s_i} \sum_{j=1}^{s_i} P[\psi_{ji}] \quad (123)$$

(1) [20].

Ψ_{ji} étant les fonctions propres de l'hamiltonien microscopique, qui correspondent à l'énergie macroscopique U_i :

$$H\Psi_{ji} = E_{ji}\Psi_{ji} \quad (124)$$

$$H\Psi_{ji} = U_i\Psi_{ji} \quad j = 1, 2, \dots, s_i \quad (125)$$

Prenons un système quelconque, dont notre connaissance dit qu'il appartient à l'ensemble formé des $\Psi_{1i}, \Psi_{2i}, \Psi_{3i}, \dots, \Psi_{s_i}$ ($i < s_i$) avec un poids relatif $\gamma_{1i}, \gamma_{2i}, \gamma_{3i}, \dots, \gamma_{s_i}$, tous les γ_{ji} n'étant pas égaux. L'entropie de cet ensemble est d'après (120) :

$$\sigma = - \sum_{j=1}^{s_i} \gamma_{ji} \log \gamma_{ji} \quad (126)$$

qui est évidemment plus petit que :

$$- \sum \frac{1}{t} \log \frac{1}{t} = \log t$$

car $\gamma_{1i} = \gamma_{2i} = \dots = \gamma_{s_i} = \frac{1}{t}$ est la condition de maximum de la quantité (126). Alors nous avons :

$$\sigma < \log t < \log s_i \quad (127)$$

Laissons cet ensemble à lui-même, isolé de l'extérieur. Si dans l'hamiltonien, qui définit les Ψ (124), une certaine énergie d'interaction entre les particules composantes (électrons, photons, etc.) est négligée, il peut se produire, au cours du temps, des transitions entre les Ψ à cause de cette interaction. Comme l'énergie d'interaction est négligée, l'énergie microscopique apparente E peut ne pas se conserver, tout en conservant l'énergie totale. D'autre part le mot *isolement* du système doit être pris au sens macroscopique. Par suite la théorie n'empêche pas qu'il peut y avoir une interaction entre le système considéré et le système extérieur, à condition qu'elle soit si petite qu'elle ne puisse pas changer l'énergie macroscopique du système.

Si ce système n'a que l'énergie comme intégrale première, tout ce que nous connaissons de ce système après une très longue durée de temps sera qu'il a l'énergie U_i . Cette connaissance est exprimée par l'ensemble G_{Mi} dont l'entropie est $\log s_i$.

Nous voyons ainsi que l'entropie augmente de σ à $\log s_i$.

Nous allons, dans le paragraphe suivant, examiner de près le mécanisme de cette augmentation.

Si l'on fait contenir par l'hamiltonien de (124) toute l'énergie d'interaction, les transitions n'auront plus lieu, et par suite la formulation du théorème H telle qu'elle a été donnée au commencement de ce paragraphe ne sera plus possible, car dans ces conditions les fonctions d'onde n'évoluent que d'après leur facteur de phase $e^{\frac{2\pi i}{h} Et}$. Cette méthode stationnaire est au fond équivalente à la méthode de transition, mais moins commode pour le présent but.

§ 5. — Démonstration du théorème H dans notre langage.

Prenons deux ensembles, l'un représenté par :

$$G^{(1)} = \sum_j \gamma_j^{(1)} P[\Psi_{ji}] \quad \gamma_j^{(1)} = \frac{n_j^{(1)}}{N} \quad (128)$$

et l'autre représenté par :

$$G^{(2)} = \sum_j \gamma_j^{(2)} P[\Psi_{ji}] \quad \gamma_j^{(2)} = \frac{n_j^{(2)}}{N} \quad (129)$$

et supposons que :

$$\left. \begin{aligned} n_j^{(1)} &= n_j^{(2)} && \text{excepté pour } j = k \text{ et } j = k' \\ n_k^{(1)} &= n_k^{(2)} + 1 \\ n_{k'}^{(1)} &= n_{k'}^{(2)} - 1 \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

C'est-à-dire que nous considérons une transition de l'état Ψ_{ki} à l'état $\Psi_{k'i}$ d'un système composant de l'ensemble. Ψ_{ki} et $\Psi_{k'i}$ peuvent avoir deux différentes énergies microscopiques.

On peut attribuer la transition (1) $\rightarrow$ (2) à l'émission, l'absorption, la diffusion ou la collision, causées par une énergie d'interaction supplémentaire qu'on a négligée dans l'hamiltonien définissant Ψ .

Nous supposons qu'à l'instant $t = 0$, on ait trouvé un système dans l'état Ψ_{ki} , et nous désignons la probabilité pour le trouver à l'instant $t = \Delta t$ dans l'état $\Psi_{k'i}$ par W_{12} . De même, nous désignons par W_{21} la probabilité pour trouver à l'instant $t = \Delta t$ dans l'état Ψ_{ki} un système qui s'est trouvé à l'instant $t = 0$ dans

l'état $\Psi_{k'i}$. Alors à cause de la réversibilité de la Mécanique ondulatoire on a :

$$W \equiv W_{12} = W_{21} \quad (131)$$

Nous reviendrons sur ce sujet dans le paragraphe suivant.

Considérons maintenant un ensemble :

$$G = \sum_j \frac{n_j}{N} P[\Psi_{ji}] = \sum_j \gamma_j P[\Psi_{ji}] \quad (132)$$

et demandons-nous quel nombre de transitions $(1) \rightarrow (2)$ et $(2) \rightarrow (1)$ se produiront dans cet ensemble pendant Δt . Nous ne savons pas avec certitude à quel moment et dans quelles circonstances l'une ou l'autre de ces deux transitions se produira dans chaque système susceptible de la faire. Tout ce que nous pouvons dire est que le nombre probable $\mathfrak{N}_{12}$ de la transition $(1) \rightarrow (2)$ pendant Δt est donné par :

$$\mathfrak{N}_{12} = n_k W \quad (133)$$

et que le nombre probable $\mathfrak{N}_{21}$ de la transition inverse pendant Δt est donné par :

$$\mathfrak{N}_{21} = n_{k'} W. \quad (134)$$

Les formules (133) et (134) sont basées sur une considération purement statistique et c'est là le secret qui permet de déduire l'irréversibilité du théorème H de la réversibilité de la Mécanique ondulatoire. Mais dans notre raisonnement nous pouvons prendre n_k et $n_{k'}$ aussi grands que nous voulons, et par conséquent nous pouvons admettre ces formules sans risquer une objection sérieuse. En ceci réside la supériorité de cette méthode statistique globale à celle qui s'occupe de chaque atome.

L'augmentation du nombre de systèmes dans Ψ_{ki} pendant Δt est donnée par :

$$\Delta n_k = - \mathfrak{N}_{12} + \mathfrak{N}_{21} = (n_{k'} - n_k) W \quad (135)$$

et de même :

$$\Delta n_{k'} = + \mathfrak{N}_{12} - \mathfrak{N}_{21} = (n_k - n_{k'}) W. \quad (136)$$

Nous allons maintenant calculer le changement de l'entropie causé par ce double processus $(1) \rightleftharpoons (2)$ pendant Δt avec la condition :

$$\Delta N = \sum_j \Delta n_j = 0. \quad (137)$$

On a alors d'après (120) :

$$\begin{aligned}\Delta\sigma &= \frac{4}{N} \left(- \sum_j \Delta n_j \log n_j \right) \\ &= - \frac{4}{N} (n_{k'} - n_k) W \log n_k - \frac{4}{N} (n_k - n_{k'}) W \log n_{k'} \\ &= \frac{W}{N} (n_k - n_{k'}) (\log n_k - \log n_{k'})\end{aligned}\quad (138)$$

W , N , n_k , $n_{k'}$ étant tous positifs, on en conclut que :

$$\Delta\sigma > 0 \quad (139)$$

à moins que n_k et $n_{k'}$ ne soient égaux. Pour la simplicité nous n'avons pris qu'une paire de k , k' , mais on peut généraliser le raisonnement sans aucune modification pour envisager simultanément toutes les transitions possibles entre les Ψ . Nous voyons donc que l'entropie d'un système laissé à lui-même augmente jusqu'à ce que tous les n_j deviennent égaux.

L'égalité seule des n_j résulte immédiatement, sans passer par (138), de la condition $\delta\sigma = 0$ dans l'équation (119) ou (120) avec $\delta N = 0$.

Quand :

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \dots = \gamma_{s_i} = \frac{4}{s_i} \quad (140)$$

est réalisé, l'ensemble est l'ensemble microcanonique correspondant à U_i . Son entropie est évidemment :

$$\log s_i \quad (141)$$

Cet état est l'état final de tout ensemble qui a comme énergie macroscopique U_i , et qui est laissé à lui-même pendant une très longue durée de temps. C'est l'état stationnaire, pour le cas où l'on ne se donne comme renseignement sur le système que son énergie macroscopique.

§ 6. — L'hypothèse de l'inorganisation élémentaire de Pauli ⁽¹⁾.

On peut admettre la formule (131) comme une relation très générale de la Mécanique ondulatoire. Mais il sera intéressant de la démontrer par la méthode très connue de la variation des constantes de Dirac ⁽²⁾, car nous pourrons ainsi voir pourquoi nous n'avons pas besoin de l'hypothèse de l'inorganisation élémentaire (Hypothese der elementaren Unordnung) que Pauli a dû introduire dans sa démonstration du théorème H.

Nous avons à considérer les transitions causées pendant Δt par le terme d'interaction $I(t)$ dans :

$$H(t) = H^{(0)} + I(t) \quad (142)$$

Pour la collision $I(t)$ ne dépend pas du temps, mais en général sa dépendance du temps est importante.

Désignons par :

$$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$$

les fonctions propres de $H^{(0)}$ (non pas de H), correspondant aux valeurs propres :

$$E_1, E_2, E_3, \dots$$

La fonction d'onde $f(t)$ du système évolue d'après l'équation de Schrödinger :

$$(H^{(0)} + I(t))f(t) = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} f(t) \quad (143)$$

Développons $f(t)$ sous la forme :

$$f(t) = \sum a_j(t) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_j t} \Psi_j \quad (144)$$

Si l'on substitue dans (143), on obtient :

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial a_j(t)}{\partial t} = \sum_i (\Psi_j, I(t) \Psi_i) a_i(t) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_i - E_j) t} \quad (145)$$

ou en posant :

$$J_{ji} = \frac{2\pi i}{\hbar} \left(\Psi_j e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_j t}, I(t) \Psi_i e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_i t} \right) \quad (146)$$

⁽¹⁾ [45] et aussi [44].

⁽²⁾ [35] [36] [37] [38], et [7] p. 78.

on peut écrire (144) sous la forme :

$$\frac{\partial a_j(t)}{\partial t} = \sum_i J_{ji} a_i(t) \quad (147)$$

J_{ji} dépend du temps, même quand I n'en dépend pas. J_{ji} est une matrice antihermitique, car l'opérateur I doit être hermitique :

$$-J_{ij}^* = J_{ji} \quad (148)$$

Il est facile de voir que les $a_j(t)$ obéissent à la relation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_j |a_j|^2 = 0 \quad (149)$$

ce qui est nécessaire pour la normalisation de $f(t)$ à tout instant. En effet on a, à cause de l'antihermiticité (148) de J :

$$\begin{aligned} \sum_j \left(a_j^* \frac{\partial a_j}{\partial t} + \frac{\partial a_j^*}{\partial t} a_j \right) &= \sum_{ij} a_j^* J_{ji} a_i + \sum_{ij} a_j J_{ji}^* a_i^* \\ &= \sum_{ij} a_j^* a_i (J_{ji} + J_{ij}^*) = 0 \end{aligned}$$

Nous avons maintenant à intégrer l'équation (147) pour une durée du temps Δt , pendant laquelle le changement des a_j est supposé petit. Si la fonction d'onde se développe, à l'instant initial, avec les coefficients $a_j(0)$, on aura à l'instant $t = \Delta t$, comme première approximation :

$$\begin{aligned} [a_j(\Delta t)]_1 &= a_j(0) + a_j^{(1)}(\Delta t) \\ &= a_j(0) + \sum_i a_i(0) \int_0^{\Delta t} J_{ji}(t) dt \end{aligned}$$

et comme deuxième approximation :

$$\begin{aligned} [a_j(\Delta t)]_2 &= a_j(0) + a_j^{(1)}(\Delta t) + a_j^{(2)}(\Delta t) \\ &= a_j(0) + \sum_i \int_0^{\Delta t} J_{ji}(t) (a_i(0) + a_i^{(1)}(t)) dt \\ &= a_j(0) + a_j^{(1)}(\Delta t) + \sum_i \sum_k \int_0^{\Delta t} a_k(0) dt \int_0^t J_{ji}(t) \int_0^t J_{ik}(t) dt \end{aligned}$$

A l'instant $t = \Delta t$, on a, à la deuxième approximation, la fonction d'onde :

$$f(\Delta t) = \sum (a_j(0) + a_j^{(1)}(\Delta t) + a_j^{(2)}(\Delta t)) e^{\frac{2\pi i}{h} E_j t} \Psi_j.$$

La probabilité $W_j(\Delta t)$ pour que la mesure $H^{(0)}$ donne le résultat E_j est donc :

$$W_j(\Delta t) = W_j(0) + W_j^{(1)}(\Delta t) + W_j^{(2)}(\Delta t) + \dots \quad (150)$$

avec :

$$W_j(0) = |a_j(0)|^2$$

$$W_j^{(1)}(\Delta t) = a_j^*(0)a_j^{(1)}(\Delta t) + a_j(0)a_j^{(1)*}(\Delta t) \approx \int_0^{\Delta t}$$

$$W_j^{(2)}(\Delta t) = a_j^*(0)a_j^{(2)}(\Delta t) + a_j^{(1)*}(\Delta t)a_j^{(1)}(\Delta t) + a_j(0)a_j^{(2)*}(\Delta t) \approx \left(\int_0^{\Delta t}\right)^2$$

Nous supposons, conformément au raisonnement du paragraphe précédent, que $f(0)$ se confonde avec une des Ψ :

$$a_j(0) = 0 \quad j \neq i \\ |a_i(0)|^2 = 1$$

Dans ces conditions, on a :

$$a_j^{(1)}(\Delta t) = a_i(0) \int_0^{\Delta t} J_{ji} dt \\ a_j^{(2)}(\Delta t) = \sum_k a_i(0) \int_0^{\Delta t} dt J_{jk} \int_0^t J_{ki} dt$$

Nous allons calculer $W_j(\Delta t)$. D'abord il est évident, par définition, que :

$$W_j^{(1)}(\Delta t) = 0 \quad j \neq i$$

et pour $j = i$ on a :

$$W_i^{(1)}(\Delta t) = a_i^*(0) \left[a_i(0) \int_0^{\Delta t} J_{ii} dt \right] + a_i(0) \left[a_i^*(0) \int_0^{\Delta t} J_{ii} dt \right]^* \\ = 0$$

à cause de l'antihermiticité de J .

Ensuite, à la deuxième approximation, on a pour $i \neq j$:

$$W_j^{(2)}(\Delta t) = a_j^{(1)*}(\Delta t) a_j^{(1)}(\Delta t) \\ = |a_i(0)|^2 \left| \int_0^{\Delta t} J_{ji} dt \right|^2 = \left| \int_0^{\Delta t} J_{ji} dt \right|^2$$

et pour $j = i$:

$$\begin{aligned}
 W_i^{(q)}(\Delta t) &= a_i^*(0) \left[\sum_k \int_0^{\Delta t} a_i(0) \int_0^t dt J_{ik} \int_0^t J_{ki} dt \right] \\
 &\quad + |a_i(0)|^2 \left| \int_0^{\Delta t} J_{ii} dt \right|^2 \\
 &\quad + a_i(0) \left[\sum_k \int_0^{\Delta t} a_i(0) \int_0^t dt J_{ik} \int_0^t J_{ki} dt \right]^* \\
 &= |a_i(0)|^2 \left\{ \left| \int_0^{\Delta t} J_{ii} dt \right|^2 - \sum_k \int_0^{\Delta t} \left| \int_0^t J_{ki} dt \right|^2 \right\} \\
 &= - \sum_{k \neq i} \int_0^{\Delta t} \left| \int_0^t J_{ki} dt \right|^2
 \end{aligned}$$

en vertu de l'antihermiticité de J .

Donc on a comme résultat final :

$$W_{ij} = W_j(\Delta t) - W(0) = \left| \int_0^{\Delta t} J_{ji} dt \right|^2 \quad (151)$$

Si l'on commence par :

$$\begin{aligned}
 a_k(0) &= 0 \quad k \neq j \\
 |a_j(0)|^2 &= 1
 \end{aligned}$$

la probabilité pour trouver le système en état Ψ_i à l'instant $t = \Delta t$ est, par le même raisonnement :

$$W_{ji} = \left| \int_0^{\Delta t} J_{ij} dt \right|^2$$

Comme J_{ij} est antihermitique :

$$W_{ii} = W_{ji} \quad (152)$$

Voilà le résultat voulu.

Ce résultat est valable non seulement pour le cas de collision mais aussi pour le cas d'émission (provoquée et spontanée) et d'absorption, si le champ électromagnétique est quantifié et contenu dans l'hamiltonien. Pour avoir le spectre discret, on n'a qu'à penser que le système entier est renfermé dans une très grande enceinte.

Il est instructif de remarquer le fait suivant. Si on part à l'instant initial avec n_i systèmes en l'état Ψ_i quel sera l'ensemble final à l'instant Δt ? Ce sera l'ensemble des n_i systèmes ayant l'opérateur statistique à une seule dimension :

$$P[f(\Delta t)] \quad (153)$$

où $f(\Delta t)$ est donnée par :

$$f(\Delta t) = \sum_j a_j(\Delta t) \Psi_j$$

avec

$$|a_j(\Delta t)|^2 = W_j(\Delta t).$$

Supposons maintenant, que nous fassions la mesure $H^{(0)}$ à l'instant Δt . L'ensemble qu'on aura, après cette mesure, est représenté par :

$$G = \sum_j W_j(\Delta t) P[\Psi_j] \quad (154)$$

Dans ce cas les n_i systèmes sont répartis parmi les Ψ_j à raison de $n_i W_j(\Delta t)$.

La quantité entropie doit être une quantité liée à une mesure, au moins théoriquement exécutable à l'instant considéré. Ainsi elle doit être définie par rapport à (154) et non à (153). La microscopie de $H^{(0)}$ n'est pas un obstacle ici, parce que nous avons, dans ce chapitre, quitté le cadre de la mesure thermodynamique.

Maintenant nous allons passer au cas où $f(0)$ est une superposition de plus d'une fonction Ψ_i :

$$f(0) = \sum_i a_i(0) \Psi_i e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t}$$

$$W_i(0) = |a_i(0)|^2.$$

Nous supposons que l'on ne se donne que la valeur de $W_i(0)$, par conséquent, la phase de $a_i(0)$ reste arbitraire. Nous allons prendre n systèmes en $f(0)$ et leur donner l'indice m ($m = 1, 2, 3, \dots, n$) :

$$f^{(m)}(0) = \sum_i \sqrt{W_i(0)} e^{i\theta(m, i)} \Psi_i e^{\frac{2\pi i}{h} E_i t}.$$

Nous allons calculer le nombre probable $\sum_{m=1}^n W_j^{(m)}(\Delta t)$ des sys-

tèmes qui se trouveront à l'instant Δt en état Ψ_j . D'après (150), il y aura dans l'expression de $\sum_{m=1}^n W_j^{(m)}(\Delta t)$ des termes proportionnels à :

$$\sum_{m=1}^n a_i^{(m)}(0) a_j^{(m)*}(0) = \sqrt{W_i(0) W_j(0)} \sum_m e^{i \{ \theta(m, i) - \theta(m, j) \}} \quad i \neq j.$$

Si ces termes s'annulent, on obtient le résultat suivant :

$$\sum_{m=1}^n W_j^{(m)}(\Delta t) - n W_j(0) = n \sum_i \left\{ |a_i(0)|^2 - |a_j(0)|^2 \right\} W_{ij}$$

où W_{ij} est égale à la quantité (151), donc on a :

$$W_{ij} = W_{ji}.$$

Pour arriver à cette symétrie, Pauli a supposé la relation :

$$\sum e^{i \{ \theta(m, i) - \theta(m, j) \}} = 0 \quad i \neq j \quad (155)$$

qu'il a appelée l'hypothèse de l'inorganisation élémentaire. Pauli a introduit cette hypothèse sous une forme un peu différente, mais l'essentiel est équivalent à (155). Si $a_i^{(m)}(0)$ et $a_j^{(m)}(0)$ ($i \neq j$) n'ont aucune corrélation pour m variable, c'est-à-dire si $0 \leq \theta(m, i) < 2\pi$ a une répartition sur m tout à fait indépendante de celle de $\theta(m, j)$, (155) se réalise. Nous avons pu nous passer de cette hypothèse assez délicate grâce à notre définition de l'entropie un peu différente de celle de Pauli. Cette simplification provient au fond de ce que nous ne nous servons pas de la notion de cellule élémentaire macroscopique.

CHAPITRE XI

TEMPÉRATURE. DÉGÉNÉRESCENCE DUE A L'IDENTITÉ DES PARTICULES COMPOSANTES. LES STATISTIQUES DE BOSE, DE FERMI ET D'ALLARD

§ 1. — Systèmes en contact diatherme.

Considérons un système à m coordonnées, dont l'hamiltonien est donné par :

$$H(q_1, q_2, \dots, q_m; p_1, p_2, \dots, p_m) \quad (156)$$

Supposons que H puisse se séparer en plusieurs parties distinctes, soit $H^{(1)}$, $H^{(2)}$, $H^{(3)}$, ..., telles que $H^{(i)}$ ne dépend que de

$$q_{i,1}, q_{i,2}, \dots, q_{i,m_i}; p_{i,1}, p_{i,2}, \dots, p_{i,m_i} \quad \sum_i m_i = m$$

chaque m_i étant très grand. Alors :

$$H = \sum_i H^{(i)}(q_{i,1}, \dots, q_{i,m_i}; p_{i,1}, \dots, p_{i,m_i}) \quad (157)$$

Pour admettre l'échange d'énergie parmi les systèmes composants, sans changer la forme des $H^{(i)}$, nous supposons que l'hamiltonien du système total contienne un terme d'interaction :

$$I(q_1, q_2, \dots, q_m, p_1, p_2, \dots, p_m)$$

qui est extrêmement petit devant les $H^{(i)}$. Nous négligeons ce terme dans l'expression de H et simplement admettons qu'il y ait l'échange d'énergie entre les $H^{(i)}$.

La fonction d'onde de ce système composé s'exprime alors comme un produit des fonctions d'ondes appartenant aux systèmes composants :

$$\Psi = \prod_i \Psi^{(i)} \quad (158)$$

Nous désignons par $H^{(i)}$ l'hamiltonien macroscopique correspondant à $H^{(i)}$. Nous allons avoir affaire au cas où $\Psi^{(i)}$ est une fonction propre de $H^{(i)}$, et par conséquent, de $H^{(i)'}$ (Voir le Chapitre VI, § 1).

Nous allons dire que le système total a la répartition A quand les $\Psi^{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots$) ont comme énergies macroscopiques un certain système de valeurs données $U_A^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$) :

$$H^{(i)} \Psi_A^{(i)} = U_A^{(i)} \Psi_A^{(i)} \quad (159)$$

Comme nous l'avons vu, à une seule $U_A^{(i)}$ correspondent, en général, plusieurs Ψ . Nous allons donner un double indice pour les distinguer :

$$H^{(i)} \Psi_{jA}^{(i)} = U_A^{(i)} \Psi_{jA}^{(i)} \quad (160)$$

Le degré de dégénérescence de $U_A^{(i)}$ est donné par :

$$s_A^{(i)} = \text{trace } Z_A^{(i)} \quad (161)$$

$Z_A^{(i)}$ étant la somme de tous les opérateurs $P[\Psi_{jA}^{(i)}]$ qui ont le même A.

Alors le nombre de dimensions de l'ensemble des Ψ pour lesquels la répartition A est réalisée, sera donné par :

$$s_A = \prod_i s_A^{(i)} = \prod_i \left(\text{trace} \sum_{j=1}^{s_A^{(i)}} P[\Psi_{jA}^{(i)}] \right) \quad (162)$$

car $\prod_i s_A^{(i)}$ donne le nombre de combinaisons possibles des

$$\Psi_A = \prod_i \Psi_{jA}^{(i)},$$

j pouvant varier de 1 à $s_A^{(i)}$.

Il faut bien noter que s_A ne donne pas le nombre de combinaisons possibles pour que le système total ait l'énergie macroscopique fixe :

$$U = \sum_i U_A^{(i)}$$

mais qu'il est le nombre de combinaisons possibles pour réaliser la répartition A. L'entropie correspondant :

$$\sigma_A = \log s_A = \sum \log s_A^{(i)} = \sum \sigma_A \quad (163)$$

est l'entropie correspondant à la répartition A :

$$U_A^{(1)}, U_A^{(2)}, U_A^{(3)}, \dots$$

§ 2. — Température.

Nous allons chercher la condition pour que σ ⁽¹⁾ soit le maximum pour une valeur donnée de :

$$U = \sum U^{(i)}$$

Si on représente l'hamiltonien macroscopique correspondant à H par H', il est évident que U est une valeur propre de H'.

Pour faciliter le calcul nous allons effectuer le procédé différentiel sur $\sigma^{(i)}$ et $U^{(i)}$.

Si $\sigma = \log s$ est maximum $\delta \log s$, qui est égale à :

$$\sum_i \delta \log s^{(i)}$$

doit s'annuler pour les variations $\delta U^{(i)}$ obéissant à :

$$U = U^0$$

Ceci donne tout de suite :

$$\sum_i \frac{d \log s^{(i)}}{d U^{(i)}} \delta U^{(i)} = 0$$

avec :

$$\sum_i \delta U^{(i)} = 0$$

Il résulte de ces deux relations que :

$$\begin{aligned} \frac{d \log s^{(i)}}{d U^{(i)}} &= C^{\text{te}} \text{ pour tous les } i \\ &\equiv \mu \end{aligned} \quad (164)$$

μ est une grandeur caractéristique de l'équilibre stationnaire des systèmes.

(1) Pour simplifier nous laissons tomber l'indice A.

$dU^{(i)}$ est l'augmentation de l'énergie macroscopique du système partiel i , la forme de $H^{(i)}$ restant la même. Donc $dU^{(i)}$ correspond à ce qu'on appelle la chaleur reçue par le système i . $\log s^{(i)}$ est l'entropie de l'ensemble des états du système i , dont l'énergie macroscopique est $U^{(i)}$.

Jusqu'ici a été admis seulement l'échange d'énergie compatible avec la condition :

$$\sum_i \delta U^{(i)} = 0$$

C'est-à-dire que le système total a été adiabatiquement isolé. Supposons maintenant qu'on ajoute à ce système total dU :

$$dU = \sum_i dU^{(i)}$$

Cette addition de chaleur est supposée effectuée si lentement qu'à chaque instant au cours de l'opération la condition (164) est réalisée.

Le changement de la quantité (163) sera :

$$d\sigma = \sum_i \frac{d \log s^{(i)}}{dU^{(i)}} dU^{(i)} \quad (165)$$

D'après (164), (165) s'écrit :

$$d\sigma = \mu \sum_i dU^{(i)} = \mu dU \quad (166)$$

Nous avons maintenant au lieu de (164) :

$$\frac{d \log s^{(i)}}{dU^{(i)}} = \frac{d \log s}{dU} = \mu \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (167)$$

Si nous appelons $T^{(i)}$ définie par :

$$\frac{d \log s^{(i)}}{dU^{(i)}} = \frac{d \log s^{(i)}}{dU^{(i)}} = \frac{1}{T^{(i)}} \quad (168)$$

la température du système i , (167) montre que les températures de tous les systèmes en équilibre diatherme sont égales, l'une à l'autre, et aussi à celle du système total.

$$T_i = \frac{1}{\mu} \quad (169)$$

Il est important que la température ainsi définie ne contient aucune constante additive arbitraire.

En se servant d'un théorème mathématique élémentaire, on peut écrire en vertu de (167) :

$$\frac{\Sigma d\sigma^{(i)}}{\Sigma dV^{(i)}} = \frac{\Sigma d\sigma^{(i)}}{dV} = \frac{d\sigma}{dV}$$

ce qui se trouve en accord avec l'additivité de l'entropie (163).

§ 3. — Système composé de particules identiques.

Considérons un système composé de n particules identiques. Cette identité ne veut rien dire d'autre que l'impossibilité de discerner les particules l'une de l'autre, au moyen de mesures physiques. Qu'on veuille donner ou enlever « l'individualité » aux particules est hors de la question présente.

Soit :

$$H_{\text{tot}}(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) \quad (170)$$

l'hamiltonien du système, q_i, p_i représentant les coordonnées et les moments conjugués de la i^{e} particule ⁽¹⁾. Comme les particules sont physiquement identiques, la valeur de H_{tot} , qui est une grandeur physique, ne change pas par n'importe quelle permutation des i .

Soit :

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_n; t) \quad (171)$$

la fonction d'onde du système.

La valeur expectative d'une grandeur A , à laquelle correspond l'opérateur A , pour le système en état Φ est, d'après (7) du chapitre II :

$$\text{trace}(A, P[\Phi]) \quad (172)$$

L'impossibilité de discerner doit s'interpréter par l'invariance de la quantité (172) pour une permutation quelconque. A étant entièrement arbitraire, ceci exige l'invariance de la matrice $P[\Phi]$ pour une permutation quelconque. En développant la fonction Φ de (171) selon le système des fonctions propres ψ_k d'un opérateur quelconque :

$$\Phi_{1234 \dots i \dots n} = \sum_k g_{(1234 \dots i \dots n)k} \psi_k \quad (173)$$

⁽¹⁾ Si l'on supprime l'individualité de chaque particule, on n'aura même pas le droit de parler de la i^{e} particule. Ce qu'on peut dire, c'est qu'il y a autant de groupes (q_i, p_i) que de particules, et cela suffit pour le développement de la théorie.

l'invariance de la matrice $P[\Phi]$ se traduit par l'invariance de la quantité (voir (6)) :

$$g_k g_l^* = P[\Phi]_{kl} \quad (174)$$

Pour que le produit $g_k g_l^*$ reste inchangé pour une permutation quelconque de $(1, 2, 3, 4, \dots, i, \dots, n)$ il y a deux possibilités :

(A) Tous les g_k restent les mêmes pour n'importe quelle permutation ;

(B) Tous les g_k changent de signe pour une permutation impaire.

En désignant la permutation paire de $(123 \dots i \dots n)$ par $e(123 \dots i \dots n)$ et la permutation impaire par $o(123 \dots i \dots n)$, on peut écrire :

(A)

$$\begin{aligned} g_{o(123 \dots i \dots n)k} &= g_{e(123 \dots i \dots n)k} \\ \therefore \Phi_{o(123 \dots i \dots n)} &= \Phi_{e(123 \dots i \dots n)} \end{aligned} \quad (175)$$

on dit dans ce cas que Φ est symétrique ;

(B)

$$\begin{aligned} g_{o(123 \dots i \dots n)k} &= -g_{e(123 \dots i \dots n)k} \\ \therefore \Phi_{o(123 \dots i \dots n)} &= -\Phi_{e(123 \dots i \dots n)} \end{aligned} \quad (176)$$

on dit dans ce cas que Φ est antisymétrique.

Plaçons-nous maintenant dans le cas où H_{tot} se décompose en n hamiltoniens pareils relatifs à chaque particule et un très petit terme d'interaction :

$$H_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n H(q_i, p_i) + I(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \quad (177)$$

La fonction d'onde totale Φ est ou symétrique (A) ou antisymétrique (B). Cette nature relative à la symétrie reste invariante quand I tend vers zéro, c'est-à-dire à l'approximation d'ordre zéro. Désormais nous pensons que I est pratiquement nul :

$$H_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n H(q_i, p_i) \quad (178)$$

Supposons que nous ayons comme solutions de l'équation :

$$H\varphi = E\varphi \quad (179)$$

une série de fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots \varphi_j \dots$ correspondant aux valeurs propres $E_1, E_2, \dots E_j \dots$. Alors la solution de :

$$H_{\text{tot}} \Phi = E_{\text{tot}} \Phi \quad (180)$$

sera exprimée dans le cas (A) :

$$\Phi_s = \sum_s \prod_{i=1}^n \varphi_i^{(i)}(q_i) \quad (181)$$

et dans le cas (B) :

$$\Phi_a = \begin{vmatrix} \varphi_1^{(1)}(q_1) \varphi_1^{(2)}(q_1) \dots \varphi_1^{(n)}(q_1) \\ \varphi_1^{(1)}(q_2) \varphi_1^{(2)}(q_2) \dots \varphi_1^{(n)}(q_2) \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \varphi_1^{(1)}(q_n) \varphi_1^{(2)}(q_n) \dots \varphi_1^{(n)}(q_n) \end{vmatrix} \quad (182)$$

$\varphi_i^{(i)}$ étant une des φ_j , et $E_{\text{tot}} = E^{(1)} + E^{(2)} + \dots + E^{(n)}$ $\sum_s$ signifie la sommation de toutes les différentes fonctions qui s'obtiennent par une permutation des q_i à partir de :

$$\varphi_1^{(1)}(q_1) \varphi_1^{(2)}(q_2) \dots \varphi_1^{(n)}(q_n) \quad (183)$$

Il est permis dans le cas (A) que :

$$\varphi_i^{(k)} = \varphi_i^{(l)} \quad k \neq l \quad (184)$$

Dans le cas (B), le déterminant (182) est égal à la somme de toutes les fonctions qui s'obtiennent par une permutation paire des q_i à partir de (183) moins la somme de toutes les fonctions qui s'obtiennent par une permutation impaire à partir de (183). Si on a (184), le déterminant se détruit, donc pour former une Φ_a , il faut que :

$$\varphi_i^{(k)} \neq \varphi_i^{(l)} \quad k \neq l \quad (185)$$

Une Φ (Φ_s ou Φ_a) est caractérisée par sa forme fonctionnelle sans égard pour les arguments. C'est-à-dire qu'une Φ est déterminée lorsqu'on se donne la forme des termes composants :

$$\varphi_1^{k_1} \varphi_2^{k_2} \dots \varphi_j^{k_j} \dots \quad (186)$$

k_j obéissant à :

$$\sum_j k_j = n \quad (187)$$

Dans le cas (B) la condition auxiliaire correspondant à (185) :

$$k_j < 2 \quad (188)$$

s'impose. Ainsi nous pouvons caractériser une fonction Φ par :

$$(k_1, k_2, k_3, \dots k_j \dots) \quad (189)$$

Supposons maintenant que parmi les $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots \varphi_j \dots$ les g premières $\varphi_1 \dots \varphi_g$ aient une même énergie macroscopique, c'est-à-dire qu'en désignant par H' l'hamiltonien macroscopique correspondant à H , on ait :

$$H'\varphi_j = U\varphi_j \quad j = 1, 2, \dots, g \quad (190)$$

Nous nous imposons la condition que tous les n particules ne puissent avoir que cette valeur d'énergie macroscopique U et, par conséquent, que seulement les combinaisons linéaires des $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_g$ soient admises.

Nous nous demandons, dans ces conditions, combien de différents types de (181) ou de (182), c'est-à-dire de (189) existent.

Dans le cas (A) ce nombre sera le nombre de combinaisons avec répétitions de g objets pris n à n :

$$s_I = \frac{(g + n - 1)!}{n! (g - 1)!} \quad (191)$$

Dans le cas (B) le nombre sera donné par le nombre de combinaisons, sans reprises, des g objets pris n à n :

$$s_{II} = \frac{g!}{n! (g - n)!} \quad (192)$$

Nous allons maintenant former un ensemble des états Φ , qui obéissent à la condition que l'énergie macroscopique de chaque particule soit U , ou en d'autres termes que l'énergie microscopique de chaque particule soit une des $E_1, E_2, \dots, E_g$.

Nous voulons obtenir l'ensemble des Φ_s ou des Φ_a , mais non pas l'ensemble mixte des Φ_s et des Φ_a .

Nous avons, depuis le commencement, adopté cette manière de procéder : si nous n'avons qu'une connaissance globale, nous réunissons tous les états élémentaires, obéissant à la condition imposée, avec le même poids relatif. Pour ce but, les Φ de (181) ou de (182) servent d'unités élémentaires. Par exemple, si nous prenons deux fonctions :

$$\varphi^{(1)}(q_1)\varphi^{(2)}(q_2)\varphi^{(3)}(q_3)\varphi^{(4)}(q_4)\varphi^{(5)}(q_5) \dots \varphi^{(n)}(q_n)$$

et : $\varphi^{(2)}(q_1)\varphi^{(1)}(q_2)\varphi^{(3)}(q_3)\varphi^{(4)}(q_4)\varphi^{(5)}(q_5) \dots \varphi^{(n)}(q_n)$

avec : $\varphi^{(1)} \neq \varphi^{(2)}$

ces deux états sont indiscernables l'un de l'autre par un moyen physique, donc ils ne doivent contribuer à l'ensemble que comme une seule unité.

L'ensemble, correspondant à U est ainsi donné par :

$$\bar{G} = \frac{Z}{\text{trace } Z} = \frac{\Sigma P|\Phi|}{\text{trace } \Sigma P|\Phi|} \quad (193)$$

dont le nombre de dimensions :

$$\text{trace } Z = s \quad (194)$$

est ou (191) ou (192) selon le cas.

Nous avons caractérisé un état microscopique par le groupe de chiffres $(k_1, k_2, k_3, \dots, k_g)$, et nous avons compté le nombre des combinaisons possibles $(k_1, k_2, k_3 \dots k_g)$ obéissant à $\sum_j k_j = n$.

Dans le cas (B) nous avons la relation auxiliaire (188). Le nombre g provient de la condition que l'énergie macroscopique de chaque particule est U.

Nous allons maintenant rendre la condition plus restreinte. Les nombres $k_1, k_2 \dots k_g$ peuvent être des nombres entiers de zéro à n dans le cas (A), et zéro ou 1 dans le cas (B). Désignons maintenant par g_o le nombre des k_i qui sont égaux à zéro, et par g_k le nombre des k_i qui sont égaux à k . Alors il est évident que :

$$\sum_{k=1}^n g_k = g \quad (195)$$

et :

$$\sum_{k=1}^n k g_k = n \quad (196)$$

Nous allons ensuite compter le nombre des combinaisons $(k_1, k_2, k_3, \dots k_g)$ obéissant non seulement à la condition que l'énergie macroscopique soit égale à U (195), mais particulièrement à la condition que les g_k soient donnés par une répartition spéciale $(g_1, g_2, \dots g_n)$. Appelons ce nombre s_{III} . s_{III} sera égal au nombre des répartitions de g objets distincts dans n cases, à rai-

son de g_o objets dans la case $[0]$, g_1 objets dans la case $[1]$, g_k objets dans la case $[k]$:

$$s_{III} = \frac{g!}{g_o! g_1! \dots g_n!} \quad (197)$$

On peut aussi écrire (197) :

$$s_{III} = \frac{g!}{\prod_{k=0}^{\infty} g_k!} \quad (198)$$

sous-entendu

$$\begin{array}{lll} g_k = 0 & k > n & \text{pour le cas (A)} \\ \text{et : } g_k = 0 & k \geq 2 & \text{pour le cas (B)} \end{array} \quad (199)$$

Maintenant formons l'ensemble des états qui obéissent à la répartition $(g_1, g_2, g_3 \dots \dots)$:

$$G_{III} = \frac{Z_{III}}{\text{trace } Z_{III}} = \frac{\sum_{III} P[\Phi]}{\text{trace } \sum_{III} P[\Phi]} \quad (200)$$

avec :

$$\text{trace } Z_{III} = s_{III} \quad (201)$$

$\sum_{III}$ signifie la sommation des $P[\Phi]$ obéissant à la répartition $(g_1, g_2, g_3, \dots)$.

Il nous semble qu'il y a une difficulté dans la définition de l'ensemble (200), parce que, contrairement à ce qui était le cas pour (193), nous n'avons pas une définition physique claire de la sommation $\sum_{III}$. On peut s'attendre à ce qu'à l'état stationnaire une certaine répartition $(g_1, g_2, \dots)$ soit réalisée, mais au cours de l'évolution, est-ce que la répartition $(g_1, g_2, \dots)$ est toujours liée à un phénomène physique simple?

§ 4. — Les conditions d'équilibre de Bose, de Fermi et d'Allard.

Nous allons passer maintenant à un cas plus général. Notre système composé de n particules identiques est toujours défini par l'hamiltonien (178). Soit $U_1, U_2, U_3, \dots U_j \dots$ les valeurs propres de l'hamiltonien macroscopique H' . Nous cherchons l'ensemble G des Φ obéissant à la condition que $n_j \left(\sum_j n_j = n \right)$ parmi n soient dans l'état U_j . Alors, à chaque n_j nous pouvons appliquer le

raisonnement que nous venons de développer, et la trace de l'opérateur d'état Z sera donnée immédiatement par :

$$\text{trace } Z_I = \prod_{j=1}^{\infty} s_{Ij} = \prod_{j=1}^{\infty} \frac{(g_j + n_j - 1)!}{n_j! (g_j - 1)!} \quad (202)$$

ou :

$$\text{trace } Z_{II} = \prod_{j=1}^{\infty} s_{IIj} = \prod_{j=1}^{\infty} \frac{g_j!}{n_j! (g_j - n_j)!} \quad (203)$$

selon les cas.

Si nous imposons de plus à G la condition que ce n_j soit réparti à raison de $(g_{1j}, g_{2j}, g_{3j}, \dots)$, le nombre voulu sera :

$$\begin{aligned} \text{trace } Z_{III} &= \prod_{j=1}^{\infty} s_{IIIj} = \prod_{j=1}^{\infty} \frac{g_j!}{\prod_{k=0}^{\infty} g_{kj}!} \\ \sum_k k g_{kj} &= n_j, \quad \sum_k g_{kj} = g_j \end{aligned} \quad (204)$$

Tous ces trois ensembles (appelons-les G_I , G_{II} , G_{III}) ont l'énergie macroscopique totale égale à :

$$U_{\text{tot}} = \sum_j U_j n_j \quad (205)$$

mais les conditions secondaires auxquelles ils obéissent diffèrent :

G_I i) la répartition n_j

ii) Φ symétriques

G_{II} i) la répartition n_j

ii) Φ antisymétriques

G_{III} i) la répartition plus précise g_{kj} avec $\sum_k k g_{kj} = n_j$

ii) Φ symétriques ou antisymétriques.

L'entropie de ces ensembles est donnée, d'après la définition (120), respectivement par :

$$\begin{aligned} G_I \quad \sigma_I &= \sum_j \log \frac{(g_j + n_j - 1)!}{n_j! (g_j - 1)!} = \sum_j \left[n_j \log \frac{g_j + n_j}{n_j} + g_j \log \frac{g_j + n_j}{g_j} \right] \\ G_{II} \quad \sigma_{II} &= \sum_j \log \frac{g_j!}{n_j! (g_j - n_j)!} = \sum_j \left[n_j \log \frac{g_j - n_j}{n_j} - g_j \log \frac{g_j - n_j}{g_j} \right] \\ G_{III} \quad \sigma_{III} &= \sum_j \log \frac{g_j!}{\prod_{k=0}^{\infty} g_{kj}} = \sum_j \left[g_j \log g_j - \sum_{k=0}^{\infty} g_{kj} \log g_{kj} \right] \end{aligned} \quad (206)$$

Maintenant nous allons chercher la condition de maximum de σ .

Alors la condition :

$$\delta\sigma = 0$$

avec :

$$\begin{aligned}\sum_j \delta n &= \sum_{kj} k \delta g_{kj} = 0 \\ \sum_j U_j \delta n_j &= \sum_{kj} U_j k \delta g_{kj} = 0 \\ \sum_k \delta g_{kj} &= 0\end{aligned}$$

donne de suite les conditions d'équilibre bien connues de Bose, de Fermi et d'Allard :

$$\text{I} \quad n_j = g_j \frac{1}{e^{\lambda + \mu U_j} - 1} \quad (\text{Bose})$$

$$\text{II} \quad n_j = g_j \frac{1}{e^{\lambda + \mu U_j} + 1} \quad (\text{Fermi})$$

$$\text{III} \quad g_{kj} = \alpha e^{-k(\beta + \mu U_j)} \quad (\text{Allard}) \quad (1)$$

La formule d'Allard redonne, à l'aide de la relation :

$$n_j = \sum_k k g_{kj}$$

la formule de Fermi quand $g_{2j} = g_{3j} = \dots = 0$, et la formule de Bose dans les autres cas. La valeur de μ se trouve, à l'aide de (168) et de (206), égale à l'inverse de ce que nous avons appelé la température :

$$\mu = \frac{1}{T}$$

Ces répartitions correspondent à la répartition maxwell-boltzmannienne dans la mécanique statistique classique, car elles ont le maximum d'entropie. Pour compléter l'analogie avec le § 3 du chapitre X, on n'a plus qu'à montrer que ces répartitions occupent une partie incomparablement plus grande que le reste de l'ensemble microcanonique, correspondant à U_{tot} et composé uniquement des Φ_s ou des Φ_a . Cela fera la contrepartie en nouvelle Statistique du théorème (II) du § 3 chapitre X. Mais ces considérations se feront tout à fait à part de la Mécanique ondulatoire, et comme nous nous sommes déjà trop écarté de notre sujet principal, nous voulons nous arrêter là.

(1) [41].

BIBLIOGRAPHIE

I. — *Thermodynamique de Carathéodory.*

1. CARATHÉODORY (C.). — Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. *Math. Ann.*, **67**, 1909, p. 335.
2. CARATHÉODORY (C.). — Ueber die Bestimmung der Energie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversiblen Prozessen. *Berl. Ber.*, 1925, p. 39.
3. BORN (M.). — Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik. *Phys. ZS.*, **22**, 1921, p. 218, p. 249 et p. 282.
4. EHRENFEST (T.)-AFANASSJEW. — Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. *ZS. f. Phys.*, **33**, 1925, p. 933.
5. EHRENFEST (T.)-AFANASSJEW. — Berichtung zu der Arbeit : Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. *ZS. f. Phys.*, **34**, 1925, p. 638.
6. LANDÉ (A.). — Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Carathéodory. *HB. d. Phys.*, **9**, p. 281.

II. — *Mécanique statistique quantique.*

7. BROGLIE (L. de). — *La théorie de la quantification dans la nouvelle Mécanique.* Paris, 1932.
8. BRILLOUIN (L.). — *Les statistiques quantiques.* Paris, 1930.
9. NEUMANN (J. von). — *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik.* Berlin, 1932.
10. JORDAN (P.). — *Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage.* Braunschweig, 1933.
11. SCHRÖDINGER (E.). — Energieaustausch nach der Wellenmechanik. *Ann. der Phys.*, IV-83, 1927, p. 936.
12. NEUMANN (J. von). — Thermodynamik quantenmechanischer Gesamtheiten. *Göttinger Nachr.*, 1927, p. 273.
13. NEUMANN (J. von). — Beweis des Ergodensatzes und des H-Theorems in der neuen Mechanik. *ZS. f. Phys.*, **57**, 1929, p. 30.
14. NORDHEIM (L. W.). — On the kinetic method in the new statistics and its application in the electron theory of conductivity. *Proc. Roy. Soc. London*, **A**, **119**, 1928, p. 689.
15. PAULI (W.). — Ueber das H-Theorem vom Anwachsen der Entropie vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. *Sommerfeld-Festschrift*, 1928 p. 30.

III. — *Mécanique statistique classique* (Nous ne citons que quelques œuvres importantes d'un intérêt particulier).

16. BOLTZMANN (L.). — *Vorlesungen über Gastheorie.* Leipzig, 1896-98.
17. JEANS (J. H.). — *Dynamical theory of gases.* Cambridge (4th ed.), 1925.
18. FOWLER. — *Statistical mechanics.* Cambridge, 1929.

19. GIBBS (J. W.). — *Elementary principles in statistical mechanics*. New-York, 1902.
20. EHRENFEST (P. et T.). — Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik. *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, IV-211.
21. POINCARÉ (H.). — *Leçon sur la Thermodynamique*. Paris, 1908.
22. BOREL (E.) (rédigé par F. Perrin). — *Mécanique statistique classique*. Paris, 1925.
23. VILLEY (M. J.). — *Eléments de Thermodynamique cinétique*. Paris, 1933.
24. BLOCH (E.). — *Théorie cinétique des gaz*. Paris, 1930.
25. POINCARÉ (H.). — Sur le problème des trois corps et les équations de la Dynamique. *Acta math.*, **13**, 1890, p. 67.
26. ZERMALO. — Ueber einen Satz der Dynamik und der mechanischen Wärmetheorie. *Wied. Ann.*, **57**, 1896, p. 485.
27. LIPPMANN (G.). — La théorie cinétique des gaz et le principe de Carnot. *Rapport du Congrès intern. de Phys.* Paris, 1900, p. 546.
28. EINSTEIN (A.). — Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichts und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. *Ann. der Phys.*, **9**, 1902, p. 417.
29. EINSTEIN (A.). — Theorie der Grundlagen der Thermodynamik. *Ann. der Phys.*, **11**, 1903, p. 170.
30. LIÉNARD. — Sur la théorie cinétique des gaz. *J. de phys.*, **4-2**, 1903, p. 677.
31. BOREL (E.). — Sur les principes de la théorie cinétique des gaz. *Ann. de l'école norm.*, **3-23**, 1906, p. 9.
32. HADAMARD. — La mécanique statistique. *Americ. Math. Soc. Bull.*, **2-12**, 1906, p. 194.
33. POINCARÉ (H.). — Réflexion sur la théorie cinétique des gaz. *J. de phys.*, **4-5**, 1906, p. 369.

IV. — Divers.

34. BROGLIE (L. de). — *L'électron magnétique*. Paris, 1934.
35. DIRAC (P. A. M.). — On the theory of quantum mechanics. *Proc. Roy. Soc. London, A*, **112**, 1926, p. 661.
36. SLATER (J. C. S.). — Radiation and absorption on Schrödinger's theory. *Proc. Nat. Acad.*, **13**, 1927, p. 7.
37. DIRAC (P. A. M.). — The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proc. Roy. Soc. London, A*, **114**, 1927, p. 243.
38. DIRAC (P. A. M.). — The quantum theory of dispersion. *Proc. Roy. Soc. London, A*, **114**, 1927, p. 710.
39. FOCK (V.). — Über die Beziehung zwischen den Integralen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen und der Schrödingerschen Wellengleichung. *ZS. f. Phys.*, **49**, 1928, p. 323.
40. BORN (M.) et FOCK (V.). — Beweis des Adiabatenatzes. *ZS. f. Phys.*, **51**, 1928, p. 165.
41. ALLARD. — *Méthode générale de Statistique et ses applications à l'Energétique chimique*. Thèse. Paris, 1935.
42. Séminaire de Mathématiques 1934-35, l'Institut H. Poincaré. *Espace de Hilbert*.
43. BROGLIE (L. de). — *Une nouvelle conception de la lumière*. Paris, 1934 et plusieurs mémoires dans *C. R.*
44. PLANCK (M.). — *Einführung in die Theorie der Wärme*. Leipzig, 1930.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

Introduction.

	Pages
§ 1. — Sommaire.	3
§ 2. — L'historique du théorème H dans la Mécanique classique et dans la nouvelle Mécanique	5
§ 3. — La Thermodynamique de Carathéodory.	7

CHAPITRE II

Rappel de quelques formules statistiques de la Mécanique ondulatoire.

§ 1. — Ensemble des systèmes dans un même état	9
§ 2. — Ensemble des systèmes dans des états différents	11
§ 3. — Trace d'un opérateur	12
§ 4. — Quelques propriétés des opérateurs statistiques.	13
§ 5. — Les opérateurs de projection	15

CHAPITRE III

Mesures macroscopiques et état thermodynamique.

§ 1. — Les grandeurs macroscopiques	17
§ 2. — Etat macroscopique.	18
§ 3. — Etat thermodynamique et espace thermodynamique	20

CHAPITRE IV

Critérium thermodynamique pour le changement adiabatique.

§ 1. — Théorème de la causalité thermodynamique	22
§ 2. — Changement adiabatique dans le langage de la Mécanique ondu- latoire	23
§ 3. — Critérium thermodynamique pour le changement adiabatique.	25

CHAPITRE V

Changement adiabatique-quasistatique.

	Pages
§ 1. — Interprétation quantique du changement adiabatique-quasistatique	26
§ 2. — Invariance du nombre de dimensions de multiplicité pour une correspondance adiabatique-quasistatique	30
§ 3. — Changement adiabatique-quasistatique et critérium thermodynamique.	32
§ 4. — Ensemble S des états thermodynamiques U et ses propriétés	32

CHAPITRE VI

Existence de l'entropie. Première partie
du deuxième théorème de la Thermodynamique.

§ 1. — Energie macroscopique.	34
§ 2. — Le théorème d'unicité du changement adiabatique-quasistatique dans l'espace thermodynamique	35
§ 3. — La première partie du théorème de Carathéodory dans la Thermodynamique classique.	36
§ 4. — Equivalence du théorème de Carathéodory et du théorème d'unicité. Entropie	38
§ 5. — Remarque sur le cas d'un seul paramètre	39

CHAPITRE VII

Réversibilité mécanique.

§ 1. — Réversibilité de la Mécanique ondulatoire à l'hamiltonien réel	41
§ 2. — Réversibilité de la Mécanique de Dirac	42

CHAPITRE VIII

Changement adiabatique non statique.

§ 1. — Généralités sur le changement non adiabatique-quasistatique	53
§ 2. — Propriété caractéristique du changement non adiabatique-quasistatique.	54
§ 3. — Variation du nombre de dimensions pour une correspondance adiabatique non statique.	55
§ 4. — Changement adiabatique non statique et critérium thermodynamique. Irreversibilité	56

CHAPITRE IX

La croissance de l'entropie d'un système adiabatiquement isolé.
Deuxième partie du deuxième théorème de la Thermodynamique.

§ 1. — Position du problème	58
§ 2. — Notre énoncé pour la deuxième partie du deuxième théorème	59
§ 3. — Possibilité microscopique et impossibilité thermodynamique. Décroissance de l'entropie d'un système	60

CHAPITRE X

**Généralisation de la définition de l'entropie.
Démonstration du théorème H dans notre langage.**

	Pages
1. — Critique de notre première définition de l'entropie	62
2. — Généralisation de la définition de l'entropie.	63
3. — Le théorème H et le théorème ergodique	65
4. — L'ensemble microcanonique	66
5. — Démonstration du théorème H dans notre langage.	68
6. — L'hypothèse de l'inorganisation élémentaire de Pauli	71

CHAPITRE XI

**Température. Dégénérescence due à l'identité des particules
composantes. Les statistiques de Bose, de Fermi et d'Allard.**

1. — Systèmes en contact diatherme	77
2. — Température	79
3. — Système composé d'éléments identiques.	81
4. — Conditions d'équilibre de Bose, de Fermi et d'Allard	86

BIBLIOGRAPHIE



DEUXIÈME THÈSE

Les relations entre les spectres optiques
et les propriétés du noyau atomique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

